



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

ULB

# **Untersuchung der Sauerstoffdynamik in Metalloxiden an den Beispielen von CeO<sub>2</sub> und Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,50x</sub> - Eine operando Raman-Studie**

Ohlig, Dominik  
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00009632>

Lizenz:



CC-BY-NC-ND 4.0 International - Creative Commons, Attribution Non-commercial, No-derivatives

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 07 Department of Chemistry

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/9632>

# Untersuchung der Sauerstoffdynamik in Metalloxiden an den Beispielen von $\text{CeO}_2$ und $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

- Eine *operando* Raman-Studie -



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs  
(Dr.-Ing.)

Dissertation  
von Dominik Ohlig, M. Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Darmstadt 2020

---

Tag der Einreichung: 05.12.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 10.02.2020

Untersuchung der Sauerstoffdynamik in Metalloxiden an den Beispielen von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  – Eine *operando* Raman-Studie

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) Dissertation von Dominik Ohlig, M.Sc.

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-96329



Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

---

„ I don't have the answer,  
But I have a plan”

- Beatsteaks, 40 degrees, *2017*
-



---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2015 bis August 2018 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

### *Fachartikel*

D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, A. Drochner, B. J. M. Etzold, H. Vogel, *Spatial resolved operando Raman study of the bulk oxygen dynamics in a Mo/V/W mixed oxide during the selective oxidation of Acrolein to Acrylic acid, in preparation.*

D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, A. Drochner, B. J. M. Etzold, H. Vogel, *Spatial resolved operando Raman investigation of bulk oxygen dynamics in a Ceria catalyst, in preparation.*

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, C. Hess, B. Etzold, H. Vogel, *mechanistic study on selective oxidation of acrolein to acrylic acid: identification of the rate limiting step via perdeuterated acrolein*, ChemCatChem, **2019**, 11, 3242-3252.

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Activity Hysteresis during cyclic Temperature-Programmed Reactions in the Partial Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid*, Chemical Engineering & Technology **40** (11), **2017**, 2084-2095.

M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Dynamics of Bulk Oxygen in the Selective Oxidation of Acrolein*, ChemCatChem **09** (12), **2017**, 2390-2398.

A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, H. Vogel, *Mechanistic studies on the transition metal oxide catalyzed partial oxidation of (meth-)acrolein to corresponding carboxylic acids*, Topics in Catalysis **59** (17), **2016**, 1518-1532.

---

## Fachvorträge

D. Ohlig, N. Gora, S. Knoche, A. Drochner, B. J. M. Etzold, H. Vogel, *Untersuchung ortsauflöser Reduktionsgrade mittels Ramanspektroskopie*, Bruker Optik Anwendertreffen, 07.11.2017, Ettlingen, Deutschland.

D. Ohlig, N. Gora, S. Knoche, M. Heid, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Mechanistic studies on the selective oxidation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes to the corresponding acids on Mo/V/W mixed oxides*, 8<sup>th</sup> WCOC, 03 - 08.09 2017, Krakau, Polen.

## Poster

D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Determining the degree of reduction for metal oxide catalysts via operando Raman spectroscopy*, 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. - 16.03.2018, Weimar, Deutschland.

D. Ohlig, Y. Islam, N. Gora, M. Heid, S. Knoche, A. Drochner, H. Vogel, *Selective oxidation of Acrolein to Acrylic Acid on a Heteropoly acid Catalyst*, 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15. - 17.03.2017, Weimar, Deutschland.

M. Heid, S. Knoche, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, *Transient kinetic investigations of the partial oxidation of (meth-)acrolein on mixed oxides and heteropoly acids*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. - 18.03.2016, Weimar, Deutschland.

S. Knoche, M. Heid, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, *Modeling of  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ -SSITKA Experiments in the heterogeneously catalysed oxidation of acrolein*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. - 18. 03.2016, Weimar, Deutschland.

D. Ohlig, K. Kantchev, M. Plank, M. Heid, S. Knoche, A. Drochner, H. Vogel, *Selective oxidation of methacrolein on Mo/V/W mixed oxides under process-relevant conditions – a Raman-Study*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. - 18. 03.2016, Weimar, Deutschland.

---

## Danksagungen

---

Am Ende meiner Promotion möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf diesen Weg begleitet haben und mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Mein besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel* für die Möglichkeit der Promotion in seiner Arbeitsgruppe, das gegenseitige Vertrauen, sowie die persönliche und fachliche Betreuung über den Zeitraum der Arbeit.

Herrn *Prof. Dr. Christian Hess* für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn *Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner* für die Unterstützung weit über das fachliche Maß hinaus und zahlreiche Diskussionen (auch zu später Stunde). Ferner bedanke ich mich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Meinem Masterstudenten *Yasin Islam* für seinen unermüdlichen Einsatz und die Unterstützung bei der Entwicklung der *operando* Raman-Messzelle.

Meinen Praktikanten *Martina Plank, Severine Rupp, Inga Dönges, Jenny Cejmer* und *Andreas (Wuddi) Widjaja* danke ich für ihr Engagement, ihre Unterstützung und ihre Beiträge im Rahmen dieser Arbeit.

*Dr. Kathrin Hofmann* und *Jörg Stefan* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert für die Durchführung der XRD-Analyse.

*Dr. Christian Schilling* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Hess für seine Diskussionsbereitschaft und wertvollen Ratschläge rund um  $\text{CeO}_2$ .

Der Firma *Korth Kristalle GmbH* für die fachliche Beratung bei der Auswahl der Sichtfenstermaterialien und das Bereitstellen von Musterproben.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie ohne der ihr handwerkliches Geschick die *operando* Raman-Messzelle heute noch immer eine CAD-Datei wäre.

Ich bedanke mich bei den Mitgliedern des Teams MOX – *Stefan Knoche, Maurice Heid, Krassimir Kantchev* und *Niklas Gora* – für die hervorragende Zusammenarbeit und Diskussionen rund um die selektive Oxidation von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden an Mischoxiden und Heteropolysäuren.

Allen Mitgliedern des AK Vogels und AK Etzolds für die gemeinsame Zeit und außerdienstlichen Aktivitäten. Ich habe mich sehr wohl gefühlt und freue mich, dass aus einigen Kollegen Freunde geworden sind.

---

Für die Unterstützung in der letzten Phase möchte ich mich vor allem bei *Elisabeth Hocke*, *Lucien Beisswenger*, *Michael George*, *Jan Gläsel*, *Katharina Jeschonek* und *Stefan Knoche* bedanken.

Allen Kollegen und Freunden aus dem Büro D1 der ersten Stunde und Neuankömmlingen für Diskussionen abseits der Chemie und eure Offenheit für Schabernack der besonderen Art.

Ich bedanke mich herzlich bei *Dr. Nadine Menning* und *Krasimir Kantchev*, die mich bei der Entscheidung zur Promotion bestärkt haben.

Den Frauen und Männern der *Freiwilligen Feuerwehr Heusenstamm* und der *Freiwilligen Feuerwehr Darmstadt-Innenstadt* danke ich für die zahlreichen großen und kleinen Abenteuer in Stadt und Kreis.

*Meinen Freunden* für ihre Unterstützung, offenen Worte und ihren Rückhalt.

*Michael Appold* für die gemeinsame Zeit in der Bismarckstraße und persönlichen Gespräche zu ungewöhnlichen Zeiten.

Zum Abschluss bedanke ich mich bei ganz besonderen Menschen:

Meiner Mutter *Birgit* und meinem Vater *René* für die bedingungslose Unterstützung und ihren starken Rückhalt. Ohne euch wäre ich niemals so weit gekommen. Meiner Schwester *Laura*, danke ich, dass sie immer das Menschliche im Blick hat.

Bei *Sara Lena*, die mir Kraft und Mut gibt. Danke, dass du mit mir jeden Tag ein Stück mehr von dieser Welt erkundest.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1.....Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.....Motivation und Aufgabenstellung</b>	<b>2</b>
<b>3.....Stand des Wissens</b>	<b>4</b>
3.1 Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen	4
3.2 Ceroxid	16
3.3 Selektive Oxidation $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyde an Mo/V/W-Mischoxiden	21
<b>4.....Experimentelles</b>	<b>36</b>
4.1 Aufbau <i>in situ</i> / <i>operando</i> Apparatur mit Raman-Mikroskop	36
4.2 Vorgehensweise zur Identifizierung redox-sensitiver Raman-Signale von Metalloxidkatalysatoren	43
4.3 Durchführung - Optimierung <i>operando</i> Messzelle	45
4.4 Durchführung - Untersuchungen zum Reduktionsgrads am Modellsystem $\text{CeO}_x$	48
4.5 Durchführung - Untersuchungen zum Reduktionsgrad am komplexen Modellsystem $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	51
4.6 Durchführung - Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein	54
4.7 Katalysatorpräparation und Charakterisierung	56
4.8 Grundlagen Datenauswertung	59
<b>5.....Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>63</b>
5.1 Leitfaden	63
5.2 Optimierung <i>operando</i> Messzelle	64
5.3 Zusammenfassung – Optimierung <i>operando</i> Messzelle	74
5.4 Ergebnisse und Diskussion – Modellsystem $\text{CeO}_2$	75
5.5 Zusammenfassung – Modellsystem $\text{CeO}_2$	87
5.6 Modellsystem $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	88
5.7 Zusammenfassung – Komplexes System $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	106
5.8 Ergebnisse und Diskussion - Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	107
5.9 Zusammenfassung – Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	116

---

<b>6..... Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>7..... Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>
<b>8..... Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>128</b>
<b>9..... Anhang</b>	<b>131</b>
9.1 <i>In situ</i> / <i>operando</i> Apparatur	131
9.2    Validierung	135
9.3    Konstruktionszeichnungen optimierte <i>operando</i> Messzelle	139
9.4    Messdatenverzeichnis	142
9.5    Verwendete Chemikalien	144



---

## 1 Einleitung

---

Heterogene Katalysatorsysteme zeichnen sich durch einen hohen Grad an Komplexität aus. Bei industriellen Katalysatoren lassen sich, bedingt durch die Vielzahl der eingesetzten Komponenten oftmals keine genauen Rückschlüsse auf Aufbau und Wirkungsweise des aktiven Zentrums des Katalysators ziehen. Ziel heutiger Katalyseforschung ist es durch Aufklärung von ablaufenden Reaktionsmechanismen Wissen innerhalb komplexer Systeme zu generieren. Einer der zentralen Fragestellungen dreht sich dabei um das komplexe Zusammenspiel von Katalysatorperformance (Aktivität, Selektivität, Lebensdauer) und Katalysatorstruktur (Oberfläche, Bulk). Ausgehend von einem rationalen Verständnis komplexer Systeme bieten sich Anknüpfungspunkte für die Optimierung, sowie Neu- und Weiterentwicklung chemischer Prozesse mit heterogen katalysierten Reaktionen (Rationales Katalysatordesign).

Die Struktur eines aktiven Zentrums wird durch seine chemische Umgebung bestimmt <sup>[1-3]</sup>. Das Verständnis der damit einhergehenden Aktivierungsprozesse und ablaufenden Mechanismen auf molekularer Ebene stellt die fundamentale Grundlage eines rationalen Katalysatordesigns dar. Vor diesem Hintergrund ist die Spektroskopie (z.B.: XRD, EXAFS, IR, UV-Vis, Raman, NMR, ESR, EDX) ein unverzichtbares Hilfsmittel. Durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit dem Katalysatormaterial unter reaktionsrelevanten Bedingungen können Informationen auf molekularer Ebene über Aufbau und Zusammensetzung des aktiven Zentrums, Adsorbatstrukturen oder Reaktionsintermediaten gewonnen werden <sup>[4]</sup>. Eine Schlüsselmethode für die Charakterisierung unter Reaktionsbedingungen ist die Raman-Spektroskopie <sup>[3]</sup>.

Im Allgemeinen beziehen sich die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen auf eine repräsentative Stelle der Katalysatorschüttung <sup>[5-7]</sup>. Bei einem kontinuierlich durchgeführten, heterogen katalysierten Prozess bspw. mit Festbettreaktor, kann es in Folge der ablaufenden chemischen Reaktion, sowie durch Massentransportphänomene zur Ausbildung von Konzentrations- und Temperaturgradienten in axialer und oder radialer Richtung innerhalb der Katalysatorschüttung kommen <sup>[5]</sup>.

Unter stationären Bedingungen sind somit lokale Änderungen der chemischen Umgebung in Abhängigkeit des Reaktionsortes zu beobachten, die sich in Form von bspw. unterschiedlichen Oxidationszuständen oder Adsorbatstrukturen im Katalysatorbett widerspiegeln. Diese Zustandsänderungen des Katalysators wirken sich auf das Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten aus. Die orts aufgelöste Spektroskopie ermöglicht in diesem Zusammenhang einen tieferen Einblick in die ablaufenden Prozesse innerhalb eines chemischen Reaktors und ist eine wichtige Ergänzung für das rationale Katalysatordesign <sup>[5, 8-9]</sup>.



---

## 2 Motivation und Aufgabenstellung

---

Rund 20 % aller chemischen Prozesse innerhalb der fossilen Wertschöpfungskette basieren auf der heterogenkatalysierten selektiven Oxidation <sup>[10]</sup>. Die wirtschaftlich wichtigsten Vertreter dieser Reaktionsklasse sind unter anderem die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure (Produktionskapazität:  $7,5 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$  <sup>[11]</sup>) an Mischoxiden und die selektive Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure (Produktionskapazität:  $1,4 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$  <sup>[12]</sup>) an Heteropolysäuren. Acrylsäure wird in einem zweistufigen Prozess ausgehend von Propen hergestellt <sup>[11, 13-14]</sup>. Dabei wird Acrolein aus der ersten Stufe mit einer Ausbeute von über 90 % <sup>[11]</sup> zu Acrylsäure umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt an Mischoxidsystemen mit den Hauptkomponenten Molybdän, Vanadium und Wolfram, sowie weiteren Promotoren. Mechanistische Untersuchungen basierend auf transienten Methoden (z.B. Pulsexperimente, temperaturprogrammierte Reduktion usw.) zur selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure zeigen einen Zusammenhang zwischen dem Reduktionsgrad und dem Aktivitäts-/ Selektivitätsverhalten des Katalysators <sup>[15-19]</sup>. Als Ursache wird die Dynamik des Bulksauerstoffes genannt.

Bei konstanten Umsatz kommt es Innerhalb eines chemischen Reaktors mit Festbettkatalysator durch die ablaufende Reaktion zu einer lokalen Änderung der Reaktionsbedingungen entlang der Katalysatorschüttung. Ursache hierfür ist die Kinetik des Reaktionssystems, die zu einem Verbrauch der Einsatzstoffe und damit zu einer Änderung der vorliegenden Stoffverhältnisse führt. Die Folge sind differentielle Änderungen, die sich in Form eines räumlichen Gradienten innerhalb des Festbetts widerspiegeln <sup>[5-6]</sup>.

HORN ET AL. liefern durch Einsatz von *in situ* Raman-Spektroskopie einen experimentellen Beweis für den ortsabhängigen Einfluss des Reduktionsgrads auf das Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten eines  $\text{MoO}_3$  basierten Katalysators am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen <sup>[6]</sup>. In Anlehnung an HORN ET AL. wird eine orts aufgelöste Untersuchung der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure durchgeführt. Dabei soll überprüft werden, in wie weit lokale Unterschiede im Reaktionssystems MOX/ACR/AA <sup>[16-26]</sup> bei konstanten Umsatz entlang des Katalysatorbetts beobachtet werden können.

Die Herstellung von Methacrylsäure erfolgt in mehrstufigen Verfahren ( $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_4$ -Route) u.a. über die selektive Oxidation von Methacrolein <sup>[12, 14]</sup>. Trotz geringer struktureller Unterschiede zwischen Methacrolein und Acrolein, erfolgt die Umsetzung von Methacrolein an teilversalzten Heteropolysäurekatalysatoren bestehend aus Cäsium, Molybdän, Vanadium und Phosphor, sowie weiterer Promotoren <sup>[12]</sup>. Die erzielten Ausbeuten ( $Y_{\text{MAA}} < 50 \%$  <sup>[13]</sup>) sind im Vergleich zur Acroleinoxidation ( $Y_{\text{AA}} > 95 \%$  <sup>[27]</sup>) gering.

---

Darüber hinaus kommt es im Laufe der Reaktion zur Desaktivierungsprozessen, wodurch die Standzeit des Heteropolysäurekatalysators auf ca. 1 Jahr begrenzt wird. Eine mögliche Lösung stellt der Einsatz von modifizierten mischoxidbasierten Systemen dar.

Frühere Studien zeigen, dass ein einfacher Austausch der Aldehyde nicht zielführend ist und es einer Optimierung des Mo/V/W-Mischoxidsystems für die selektive Oxidation von Methacrolein bedarf [26, 28-31]. Als mögliche Ursache wird unter anderem die Aktivierung von Bulksauerstoff genannt [29-31]. Weiterhin kommt es während der selektiven Oxidation von Methacrolein zu einer verstärkten Vercokeung der Oberfläche, die sich negativ auf die Aktivität des Mischoxides auswirkt [26, 28].

Die bisherigen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Methacrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid basieren auf transienten und *ex situ* Methoden. Diese bieten zwar einen tiefen Einblick in mechanistische Abläufe, geben aber in der Regel das Reaktionsumfeld des Katalysators nicht vollständig wieder [32-34]. Die *operando* Raman-Spektroskopie bietet hier einen neuen Blickwinkel in die ablaufenden Mechanismen unter prozessrelevanten Bedingungen. Neben der hohen Sensitivität gegenüber Coke-Spezies, zeichnet sich die Raman-Spektroskopie durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Metall-Sauerstoffschwingungen aus [35-39]. Sie stellt daher die ideale Methode für die Untersuchung von Sauerstoffdynamiken unter prozessrelevanten Bedingungen dar.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffdynamik in Abhängigkeit des Ortes auf das Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten für die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Weiterhin wird eine vergleichende Studie der selektiven Oxidation von Acrolein und Methacrolein an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  durchgeführt. Die Untersuchung des Reaktionssystems erfolgt mit Hilfe von *operando* Raman-Spektroskopie.

Zu diesem Zweck wird eine *operando* Raman-Zelle für die Untersuchung von Mischoxidkatalysatoren unter prozessrelevanten Bedingungen entwickelt und eine Methode zur Identifizierung redox-sensitiver Raman-Signale vorgestellt. Die Validierung des Versuchsaufbaus und der Versuchsreihe erfolgt am Modellsystem  $\text{CeO}_2$  durch Untersuchung der kontrollierten Knallgasreaktion. Nach Abschluss der Validierung folgt die Untersuchung des technisch relevanten Mischoxidsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  für die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure und der Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein. Das generierte Wissen soll zum tieferen Verständnis der selektiven Oxidation von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyden beitragen und die Basis für ein rationales Katalysator- und Reaktordesign bilden.

---

### 3 Stand des Wissens

---

Im folgenden Kapitel wird der Stand der Forschung anhand einer Literaturübersicht vorgestellt. Zu Beginn werden die wesentlichen Aspekte der *operando* Methodik erläutert. Dabei werden die charakteristischen Unterschiede der Begriffe *in situ* und *operando* erörtert. Vor dem Hintergrund der *operando* Methodik wird die Raman-Spektroskopie als Schlüsselmethodik vorgestellt. Weiterhin wird auf die Bedeutung der ortsauflösenden Spektroskopie im Kontext der Reaktionstechnik eingegangen, sowie neue Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt.

Anschließend werden die wichtigsten Informationen zum Modellsystem Ceroxid zusammengefasst. Dabei werden wesentliche Punkte, wie das Redox-Verhalten unter Einbezug aktueller Forschungsergebnisse, sowie der Einfluss der Morphologie auf das Redox-Verhalten von Ceroxid behandelt.

Abschließend werden die wirtschaftliche Bedeutung und die industrielle Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure näher beleuchtet. Dabei werden die wissenschaftlichen Aspekte der selektiven Oxidation von Acrolein und Methacrolein zu den jeweils korrespondierenden Säuren durch Vorstellung des Katalysatorsystems und der mechanistischen Konzepte näher erläutert.

#### 3.1 Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen

##### 3.1.1 Allgemeines

Die Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen ermöglicht die Untersuchung des aktiven Zentrums eines Katalysators in Abhängigkeit der Reaktionsatmosphäre. In der heterogenen Katalyse passt sich die molekulare Struktur des aktiven Zentrums dynamisch an die herrschenden Reaktionsbedingungen an <sup>[1-3]</sup>. Um einen detaillierten Einblick in die ablaufenden Mechanismen zu erhalten, ist es daher notwendig Katalysatorsysteme unter den jeweiligen optimalen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Auf diese Weise werden Fehlinterpretationen in Bezug auf das aktive Zentrum vorgebeugt. Die Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen ist somit ein unverzichtbares Hilfsmittel und fundamentaler Bestandteil für die Entwicklung eines rationalen Katalysatordesign-Konzeptes <sup>[32-33, 40]</sup>.

Für die Untersuchung der ablaufenden Prozesse unter Reaktionsbedingungen steht eine Reihe spektroskopischer Methoden zur Verfügung, die sich in die Gruppe der *in situ* und oder *operando* Methoden einteilen lassen <sup>[33, 39, 41-44]</sup> (Bsp.: XRD, EXAFS, IR, UV-Vis, Raman, NMR, ESR, EDX, REM, AFM, STM).

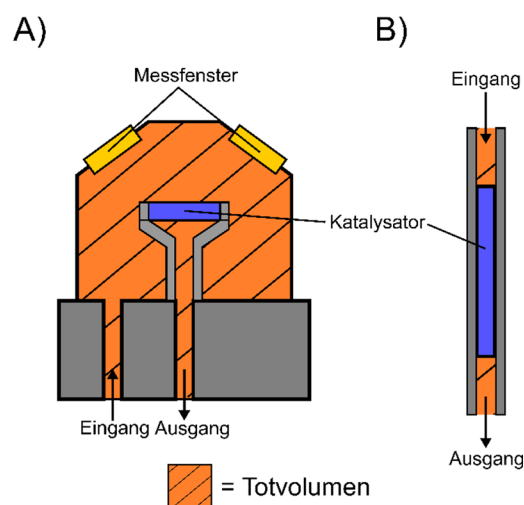
### 3.1.2 *In situ* / *operando* Spektroskopie

#### *In situ* Spektroskopie

Der Begriff *in situ* (lat.: „Vor Ort“) beschreibt in der Katalysatorforschung die Untersuchung eines Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Die *in situ* Spektroskopie ist dabei eine essentielle Methode und ermöglicht einen Einblick in die ablaufenden strukturellen Änderungen eines Katalysators unter kontrollierten Bedingungen. Die strukturellen Änderungen führen zur Ausbildung der aktiven Zentren und sind daher von besonderer Bedeutung <sup>[45]</sup>. Für die *in situ* Untersuchung werden spezielle Messzellen verwendet. Der vereinfachte Aufbau einer *in situ* Messzelle besteht aus einer Reaktionskammer mit Messfenster. Über dieses Fenster wird elektromagnetische Strahlung auf den Katalysator fokussiert. Die Messung des elektromagnetischen Spektrums erfolgt, je nach Art der eingesetzten Spektroskopie, in Transmission oder Reflektion.

Messzellen für die *in situ* Spektroskopie sind in der Regel für optimale spektroskopische Bedingungen ausgelegt, um spektral und zeitlich hochaufgelöste Spektroskopie am Katalysator betreiben zu können <sup>[40]</sup>. Chemische Reaktoren sind unter anderem strömungsoptimiert ausgelegt, um einer Limitierung von Massen- oder Wärmetransportphänomenen vorzubeugen. Das hat zur Folge, dass in den meisten *in situ* Messzellen der Katalysator nicht vollständig mit Reaktionsgas durchströmt wird <sup>[40]</sup>.

Darüber hinaus weisen Bauarten von *in situ* Messzellen mit Haubenaufsatz ein hohes Totvolumen im Vergleich zu einem chemischen Reaktor auf (siehe Abbildung 3-1). Innerhalb dieses Totraumes können neben der eigentlichen heterogenkatalysierten Reaktion, Umsetzungen in der Gasphase stattfinden <sup>[40]</sup>. Das Auftreten dieser Gasphasenreaktion hängt von der Messzellentemperatur und dem Reaktionssystem ab.



**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung des Totvolumen zweier Messzellen (A) *in situ* DRIFTS-Zelle mit Haube, B) *operando* Rohrmesszelle)

---

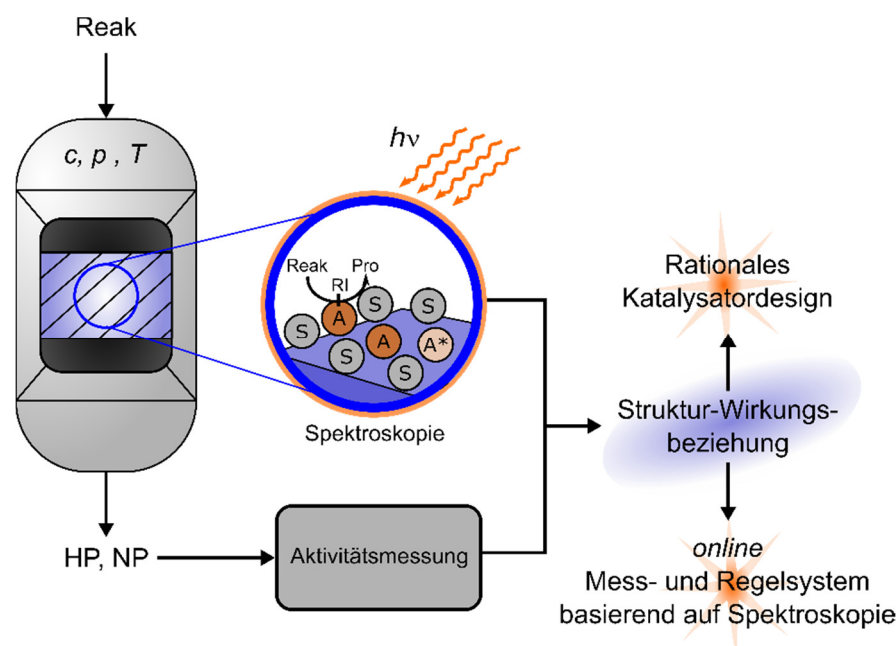
Aufgrund der beschriebenen Nachteile kann die chemische Umgebung eines industriellen Reaktors durch eine *in situ* Messzelle nicht vollständig wiedergegeben werden<sup>[34]</sup>. Somit sind bei der Untersuchung Fehlinterpretationen in Bezug auf das aktive Zentrum möglich.

Nichts desto trotz liefert die *in situ* Spektroskopie wertvolle Informationen über strukturelle Änderungen, Adsorbatstrukturen, Reaktionsintermediaten und Oxidationszuständen, die zu einem grundlegenden mechanistischen Verständnis der katalysierten Reaktion beitragen.

### **Operando Spektroskopie**

Der Begriff *operando* (lat.: „arbeitend“) ist eine weiterführende, spezialisierte Definition des Begriffes *in situ* und beschreibt die *in situ* Untersuchung eines Katalysators mittels spektroskopischer Methoden unter prozessrelevanten Bedingungen (siehe Abbildung 3-2)<sup>[2]</sup>. Der Begriff wurde maßgebend durch Bañares geprägt<sup>[46]</sup>. Wesentliches Merkmal der *operando* Spektroskopie ist der Einsatz von Messzellen, deren Verweilzeitverhalten eines industriellen Reaktors entspricht oder ähnelt. Im Gegensatz zur konventionellen *in situ* Charakterisierung ist die *operando* Messzelle daher nicht für ideale spektroskopische Bedingungen ausgelegt<sup>[33]</sup>, sondern darauf das chemische Reaktionsumfeld eines industriellen Reaktors im Labormaßstab nahezu vollständig wiederzugeben.

Das Design einer *operando* Messzelle muss eine ausreichende spektroskopische Analyse bei prozessrelevanten Bedingungen ermöglichen. Die Verwendung ähnlicher Reaktortypen und –geometrien garantiert ein ähnliches Umsatz- / Selektivitätsverhalten, wie es im industriellen Reaktor zu beobachten wäre<sup>[34]</sup>. Ein weiteres Merkmal ist die Kombination der spektroskopischen Datenerfassung mit einer Aktivitätsmessung durch eine *online* Analytik (Gaschromatographie oder Massenspektrometrie)<sup>[40, 47-48]</sup>. Die simultane Erfassung von spektroskopischen Daten und Performancewerten ermöglicht die Aufstellung von direkten Struktur-Wirkungsbeziehungen. Dies kann im Falle der konventionellen *in situ* Charakterisierung nur indirekt erfolgen. Zentrale Herausforderung für die Spektroskopie ist dabei die Unterscheidung von aktiven Zentrum und „Beobachterspezies“ auf der Katalysatoroberfläche. Das katalytisch aktive Zentrum ist verantwortlich für die zielgerichtete Umsetzung des Reaktanten. Innerhalb eines Katalysators können sich mehrere aktive Zentren unterschiedlicher Natur befinden, die neben der Zielreaktion auch die Umsetzung des Reaktanten in einer Nebenreaktion katalysieren können. Darüber hinaus kommt es in Folge der strukturellen Änderung des heterogenen Katalysators zur Ausbildung von Oberflächenspezies, die nicht am Katalysezyklus beteiligt sind.

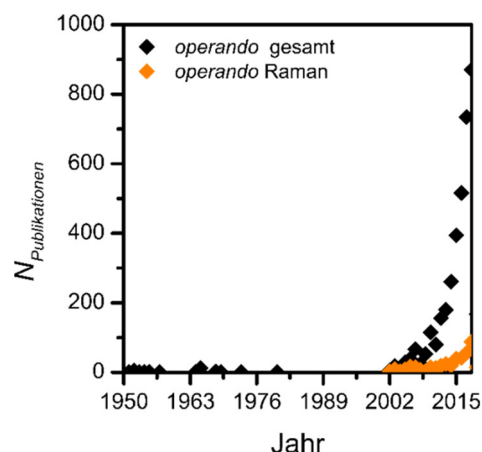


**Abbildung 3-2:** Schematische Darstellung des Prinzips des *operando* Ansatzes in Anlehnung an WECKHUYSEN et al. [2]. Die Kombination von spektroskopischer Datenerfassung und Aktivitätsmessung ermöglicht die Aufstellung von Struktur-Wirkungsbeziehungen unter prozessrelevanten Bedingungen. Diese bilden die Grundlage für ein rationales Katalysatordesign und ermöglichen die online Regelung von chemischen Prozessen auf Basis von Spektroskopie (A = Aktives Zentrum Zielreaktion, A\* = Aktives Zentrum Nebenreaktion, S = Beobachterspezies, Reak = Reaktanten, HP = Hauptprodukt, NP = Nebenprodukt, RI = Reaktionsintermediat).

Diese „Beobachterspezies“<sup>[2]</sup> erschweren die spektroskopische Untersuchung des aktiven Zentrums, da die Anzahl dieser Spezies in der Regel deutlich höher ausfällt als die Zahl der aktiven Zentren<sup>[2, 33]</sup>. Aus diesem Grund muss die Spektroskopie für das zu untersuchende Reaktionssystem geeignet sein. Häufig werden daher in der *operando* Spektroskopie komplementäre Methoden wie bspw. Raman/IR, Raman/XRD, oder UV-Vis/IR eingesetzt<sup>[2, 33, 41, 45]</sup>.

Aufgrund der komplexen Struktur von Reaktionsintermediaten auf der Katalysatoroberfläche, ist für die Interpretation der spektroskopischen Daten ein Einsatz computergestützter Methoden erforderlich. Dabei können die experimentell erfassten Spektren auf Basis von chemischen Struktur-Modellen simuliert werden. Zu diesem Zweck müssen die Strukturmodelle eine Reihe potentieller aktiver Spezies abdecken, sodass eine quantitative Struktur-Wirkungsbeziehung aufgestellt werden kann.

Die Entwicklung der letzten Jahre führte zu einem Anstieg der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der *operando* Spektroskopie (siehe Abbildung 3-3). In Folge dessen, wurde eine Vielzahl von Ergebnissen für unterschiedliche Katalysatorsysteme auf Basis verschiedener Spektroskopiearten in Kombination mit Aktivitätsmessungen gewonnen<sup>[3-4, 39-40, 42, 47-48]</sup>. Einen Überblick über die Entwicklung und wichtigsten Ergebnisse der letzten Jahre geben BAÑARES et al.<sup>[46]</sup>.



**Abbildung 3-3:** Zeitliche Entwicklung der Publikationsanzahl mit dem Stichwort *operando* und *operando Raman*. Für die Erstellung der Grafik wurde eine Datenbankrecherche im Wissenschaftsportal scifinder.cas.org durchgeführt [49].

Neben neuen Impulsen im rationalen Katalysatordesign, ergeben sich auf Basis von Struktur-Wirkungsbeziehungen Anwendungen in der Mess- und Regeltechnik mit technischer Relevanz. Eine beispielhafte Anwendung von BENNICI et al. [50] für die Dehydrierung von Propan nach dem Catofin-Prozess soll aufgrund des technischen Potentials genauer erläutert werden. Die Umsetzung von Propan erfolgt im Catofin-Prozess an  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren [37, 51-52].

Im Laufe der Reaktion kommt es durch die Bildung von Coke-Ablagerungen zu einer Desaktivierung, sodass eine Regeneration des Katalysators notwendig ist. Diese erfolgt in der Regel im Sauerstoffüberschuss und führt aufgrund der lokalen Wärmeentwicklung zu einer schleichenden Desaktivierung des Katalysators. Für die Regulierung der Abbrandrate verwendeten BENNICI et al. Raman-UV/vis-Spektroskopie in Kombination mit einer *online* Analytik. Auf Basis der *operando* Messung wurde der Sauerstoffgehalt zum Abbrand des Cokes den vorhandenen Coke-Ablagerungen angepasst.

Der Einsatz der *operando* Methode ermöglichte somit die kontrollierte Verbrennung von Coke-Ablagerungen an der Katalysatoroberfläche während des Regenerationszyklus. In Folge dessen wurde die Ausbildung von lokalen Hotspots in der Katalysatorschüttung durch die exotherm verlaufende Verbrennungsreaktion unterdrückt. Einer Migration von  $\text{Cr}^{3+}$  in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Träger und der damit einhergehenden Desaktivierung des Katalysators wurde somit vorgebeugt. Zusätzlich konnte die Dauer der Regenerationszyklen durch Beobachtung des Abbrandvorganges deutlich verkürzt werden [50]. Durch die gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute und verlängerte Standzeit ergibt sich ein wirtschaftlicher Vorteil.

Zusammengefasst ist die *operando* Spektroskopie ein fundamentaler Bestandteil in der Katalysatorentwicklung auf Basis eines rationalen Katalysatordesigns. Darüber hinaus besitzt sie ein hohes Anwendungspotential in der Optimierung zur Regelung von etablierten Prozessen auf Basis von Struktur-Wirkungsbeziehungen.



### 3.1.3 Raman als Schlüsselmethod für die *in situ* / *operando* Spektroskopie

#### Der Raman-Effekt

Der Raman-Effekt beschreibt die inelastische Streuung von Licht an Atomen oder Molekülen und bildet die Grundlage der Raman-Spektroskopie [53]. Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine Probe, kann die Strahlung die Probe ohne weitere Wechselwirkung passieren (Transmission) oder an deren Atomen bzw. Molekülen gestreut werden. Die Energie der einfallenden Strahlung ( $h\nu_{ex}$ ), darf dabei nicht der Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus ( $h\nu_{vib}$ ) des absorbierenden Systems entsprechen ( $h\nu_{ex} \neq h\nu_{vib}$ ), sonst kommt es zur Absorption der einfallenden Strahlung [43, 53-55]. Der Hauptanteil der eintretenden elektromagnetischen Strahlung  $h\nu_{ex}$  wird elastisch gestreut. Die Energie der gestreuten Photonen bleibt unverändert und entspricht der Energie der einfallenden Photonen  $h\nu_{ex}$  (Rayleigh-Streuung) (siehe Abbildung 3-4). Der verbleibende Anteil der Photonen wird inelastisch gestreut ( $N_{\text{Photonen}} 10^{-6}$ - $10^{-7}$ ). Die inelastische Streuung der Photonen kann im Grundzustand (Stokes-Streuung) oder angeregten Zustand (Anti-Stokes) des Moleküls erfolgen (siehe Abbildung 3-4).

Im Falle der Stokes Streuung wird Energie vom einfallenden Photon in den Grundzustand übertragen  $h(\nu_{ex} - \nu_{vib})$ . Der Prozess der Stokes-Streuung ist nicht auf den Grundzustand beschränkt. Erfolgt die inelastische Streuung an einem Molekül in einem angeregten Zustand (Bsp.:  $\nu = 1$ ) wird aus dem angeregten Zustand Energie auf das gestreute Photon übertragen (Anti-Stokes Streuung,  $h(\nu_{ex} + \nu_{vib})$ ). Der Grad der Streuung ist abhängig von der molekularen Polarisierbarkeit  $\alpha$  [54]. Die Rayleigh-Streuung beinhaltet keine charakteristischen Informationen über die Probe und wird über absorbierendes Material (Notch-Filter) oder den Spektrographen herausgefiltert [43, 56]. Aufgrund der höheren Besetzungszahl des Grundschwingungszustandes ist die Wahrscheinlichkeit für eine Stokes Streuung höher und damit praxisrelevant. Die geringe Effizienz des Raman-Streuprozesses erfordert den Einsatz von Lasern, die monochromatisches Licht mit hoher Intensität emittieren. Dabei werden Laser vom NIR- (1100 nm) bis in den UV-Bereich (200 nm) eingesetzt [43, 57].

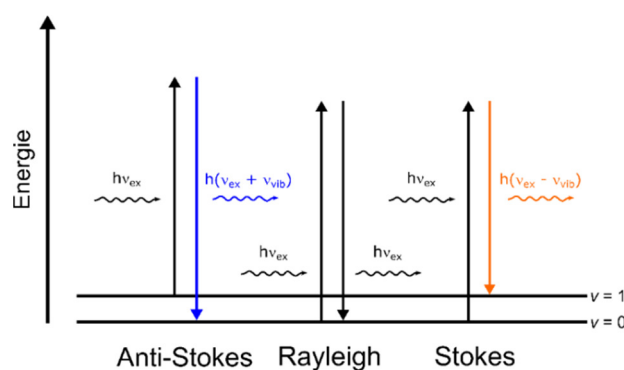


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des Raman-Streuprozesses.



Trifft monochromatische Strahlung der Energie  $h\nu_{ex}$  auf ein Molekül oder einem Kristall wird durch das oszillierende elektrische Feld ein Dipolmoment  $\mu_{ind}$  induziert. Dieses ist proportional zur elektrischen Feldstärke  $E$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Die Größen  $E$  und  $\mu_{ind}$  sind vektoriell.

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot E \quad (3-1)$$

Die Polarisierbarkeit ändert sich durch interne Molekülbewegung (Rotation und Vibration). Diese Änderung kann für ein zweiatomiges Molekül in einer Taylor-Reihe beschreiben werden.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (3-2)$$

Damit ein Übergang zwischen zwei Energiezuständen im Raman-Spektrum beobachtet werden kann, muss eine Änderung des Übergangsdipolmomentes  $R_v$  vorliegen. Das Übergangsdipolmoment der Raman-Streuung ist definiert als

$$R_v = \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 A \int \psi'_v{}^* x \psi''_v dx + \dots \quad (3-3)$$

Hier ist  $A$  die Amplitude des oszillierenden elektromagnetischen Feldes der einfallenden Strahlung,  $\psi'_v$  und  $\psi''_v$  sind Eigenfunktionen des oberen und des unteren Schwingungszustandes und  $x$  die Änderung des Kernabstands aus der Gleichgewichtslage.

Die Polarisierbarkeit eines mehratomiges Molekül ist eine anisotrope Größe, die in Form einer symmetrischen Matrix mit  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  ausgedrückt werden kann. Durch Verknüpfung mit der elektrischen Feldstärke ergibt sich das induzierte Dipolmoment eines mehratomigen Moleküls.

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

Die Komponenten der Polarisierbarkeit sind abhängig von der Punktgruppe des Moleküls. Aus Gleichung (3-3) wird deutlich, dass ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus nur beobachtet werden kann, wenn sich die Polarisierbarkeit ändert. Die Intensität der Raman-Signale ergibt sich durch weitere quantenmechanische Berechnungen [53-55, 57].

---

## Operando Raman-Spektroskopie

Schwingungsspektroskopische Methoden, wie die Raman-Spektroskopie, gehören zu einer der wichtigsten Methoden bei der Untersuchung von Katalysatoren <sup>[44]</sup>. Aufgrund der Auswahlregeln, ist die Raman-Spektroskopie für die *in situ* und *operando* Untersuchung von heterogen katalysierten Reaktionen besonders geeignet.

Die Methode ist in weiten Temperatur- und Druckbereichen einsetzbar und ermöglicht die Untersuchung von heterogen katalysierten Reaktionen unabhängig von den herrschenden Reaktionsbedingungen <sup>[3, 48]</sup>.

Aufgrund der Auswahlregeln der Raman-Spektroskopie, weist das Wassermolekül nur eine geringe Raman-Aktivität auf. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie ist eine zielgerichtete Strukturbestimmung in Anwesenheit von Wasser möglich. Die Raman-Spektren stellen eine hohe Informationsdichte auf molekularer Ebene bereit <sup>[3, 43]</sup>. So können bspw. in einem *operando* Experiment anhand charakteristischer Ramanbanden Erkenntnisse über den Katalysator, die Oberflächenspezies einschließlich der Adsorbate, sowie der gasförmigen Reaktanten und Produkte mit nur einer einzelnen Messung gewonnen werden <sup>[43]</sup>. Darüber hinaus sind katalysatorspezifische Informationen, wie der Oxidationszustand des Katalysators oder der Aufbau aktiver Zentren (Bsp.: Koordinationssphäre von Metallkationen) zugänglich <sup>[45]</sup>.

Die Raman-Spektroskopie ist besonders sensitiv gegenüber Metalloxidkatalysatoren, die u.a. M=O, M-O-M, M-O-M' oder M-O-Schwingungen aufweisen <sup>[3, 58-59]</sup>. Die weichen Moden der Metallsauerstoffschwingungen sind in Energiebereichen unterhalb von 1100 cm<sup>-1</sup> zu beobachten <sup>[43]</sup>. Die Raman-Spektroskopie ist in der Lage diesen Energiebereich höher aufzulösen als die IR-Spektroskopie. Vor diesem Hintergrund ist die Raman-Spektroskopie die Methode der Wahl zur Untersuchung von Metalloxidkatalysatoren.

Nachteile, wie die intrinsische niedrige Effizienz oder der Einfluss von Fluoreszenz, können durch Einsatz von Resonanz-Raman-Spektroskopie, sowie kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) und Verwendung von Raman-Mikroskopen reduziert werden.

Die Resonanz-Raman-Spektroskopie bewirkt eine Erhöhung der Effizienz des Raman-Streuprozesses. Hierbei erfolgt die Anregung der Probe mit einer Lichtquelle deren Energie im Bereich eines elektronischen Übergangs der Probe liegt. Dabei kommt es zu einer Verstärkung des Raman-Signals <sup>[43]</sup>. Neben der Raman-Resonanz-Spektroskopie kann die Verstärkung des Raman-Signals durch weitere Techniken, wie die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS) und die kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS), erfolgen <sup>[43, 60-61]</sup>.

Eine Kombination aus Lichtmikroskop und Raman-Spektrometer kann durch Auswahl geeigneter Blendengrößen den Einfluss von Fluoreszenz auf das Raman-Spektrum verringern <sup>[44, 62]</sup>. Zusammenfassend stellt die Raman-Spektroskopie aufgrund ihrer Eigenschaften eine Schlüsselmethod für die *in situ* und *operando* Charakterisierung von Katalysatoren dar.

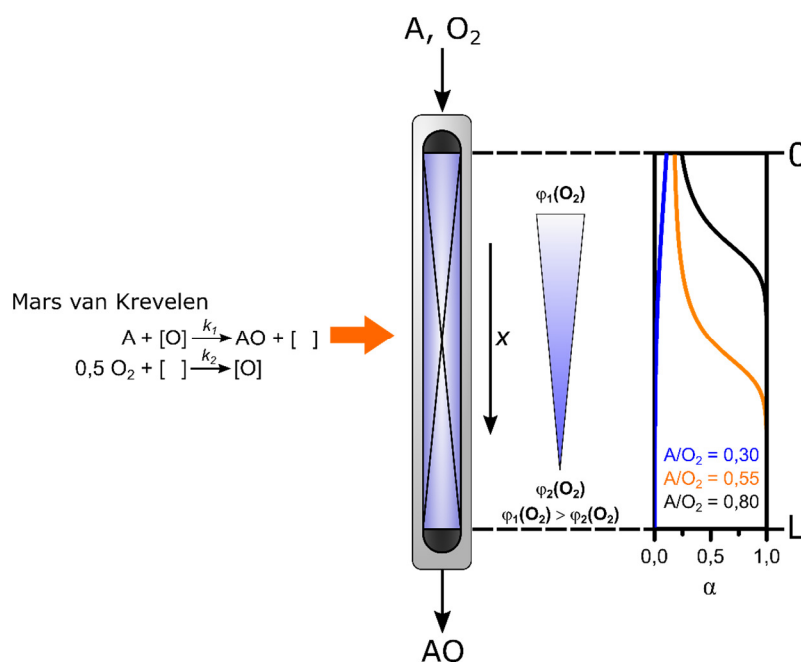
### 3.1.4 Ortsaufgelöste Untersuchung von chemischen Reaktoren mittels Raman-Spektroskopie

#### Motivation der ortsaufgelösten *operando* Spektroskopie

Ein Großteil der heterogenkatalysierten Reaktionen in der chemischen Industrie wird bei hohen Umsätzen ( $X > 90\%$ ) unter stationären Bedingungen betrieben <sup>[5]</sup>. Innerhalb dieser Festbettreaktoren kommt es zur Ausbildung von Konzentrations-, sowie Temperaturgradienten in axialer und oder radialer Richtung <sup>[5, 9, 63-68]</sup>. Ursache für die Ausbildung eines Gradienten in einem Festbettreaktor ist u.a. die Änderung des chemischen Potentials mit Umsetzung der Reaktanten entlang der Flussrichtung. Entlang eines Gradienten kommt es zu einer Änderung der Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit des Ortes <sup>[6]</sup>.

Diese Änderung der chemischen Umgebung spiegelt sich im Katalysatorbett bspw. anhand unterschiedlicher Oxidationszustände und dem Auftreten verschiedener Reaktionsintermediate an der Katalysatoroberfläche wieder <sup>[5]</sup>.

In Abbildung 3-5 ist die ortsabhängige Änderung des Reduktionsgrades eines Katalysators am Beispiel einer einfachen selektiven Oxidation nach dem MARS-VAN-KREVELEN Mechanismus in einem idealen Rohrreaktor dargestellt. Mit voranschreitenden Umsatz lässt sich innerhalb des Katalysatorbetts eine Änderung des Reduktionsgrades in Flussrichtung beobachten. Das Profil des Reduktionsgrades verändert sich in Abhängigkeit des gewählten Edukt-/ Sauerstoffverhältnisses.



**Abbildung 3-5:** Beispiel einer heterogen katalysierten selektiven Oxidation nach dem MARS VAN KREVELEN Mechanismus in einem idealen Rohrreaktor (PFR) der Länge L. In Abhängigkeit des Ortes kommt es zu einer Veränderung der chemischen Umgebung, die sich im Reduktionsgrad  $\alpha$  des Katalysators widerspiegelt. Der Verlauf des Gradienten ändert sich in Abhängigkeit des Verhältnisses von Reaktant zu Sauerstoff.

Im Fall eines komplexen Reaktionssystems, wo neben der eigentlichen Zielreaktion Folge- oder Parallelreaktionen auftreten, haben die Änderungen auf molekularer Ebene einen direkten Einfluss auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen. Als Folge dessen kommt es in einem Festbettreaktor zur Änderung der differentiellen Selektivität  $^D S_p$  in Abhängigkeit des Ortes. Die differentielle Selektivität ist das Verhältnis von Bildungsgeschwindigkeit  $R_k$  des gewünschten Produkts zu Verbrauchsgeschwindigkeit des eingesetzten Reaktanten  $R_i$ :

$$S_p^D = \frac{\nu_i \cdot R_k}{\nu_k \cdot R_i} = \frac{\nu_i}{\nu_k} \cdot \left( \frac{dn_k}{dn_i} \right) \quad (3-5)$$

Hier ist  $\nu$  der stöchiometrische Faktor und  $n$  die Stoffmenge. Die differentielle Selektivität ist von den augenblicklichen Reaktionsbedingungen im Reaktor abhängig.

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, wie sich ortsabhängige Bedingungen auf den Katalysemechanismus eines komplexen Reaktionssystems auswirken können und wie die differentielle Selektivität dadurch beeinflusst wird. Eine Möglichkeit zur Untersuchung dieser Fragestellung ist die Aufklärung von Struktur-Wirkungsbeziehungen mit Hilfe von orts aufgelöster *operando* Spektroskopie.

Der Großteil der bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der *operando* Spektroskopie beschäftigt sich mit der Untersuchung eines repräsentativen Punktes innerhalb der Katalysatorschüttung [5-6]. Das Verständnis der Gradienten innerhalb des Festbettreaktors kann aber maßgebend zu einem tieferen Verständnis der ablaufenden Prozesse beitragen. Neben einem rationalen Katalysatordesign eröffnet die orts aufgelöste Spektroskopie so auch die Möglichkeit für ein rationales Reaktordesign [5-6, 67].

### Methoden der orts aufgelösten *operando* Raman-Spektroskopie und Anwendungsbeispiele

BAIKER et al. geben einen Überblick über die orts aufgelösten *operando* Methoden für verschiedene Spektroskopiearten [5]. Für die Raman-Spektroskopie können dabei zwei grundlegende Techniken in Form der Probenkappillaren-Methode und der Raman-Mikroskopie unterscheiden werden.

Im Falle der Probenkappillaren-Methode [6, 68-72] (engl.: *sample capillary technique*) wird eine Quarzglaskapillare mittig in das Innere eines Festbettreaktors eingeführt. An der Spitze der Quarzglaskapillare befindet sich ein optischer Sensor, der mit einem Lichtwellenleiter im Inneren der Quarzglaskapillare verbunden ist. Über diese optische Faser wird Laserlicht zur Anregung der Probe geleitet. Das Streulicht gelangt zur Analyse wieder über einen Sensor zum Spektrographen zurück.

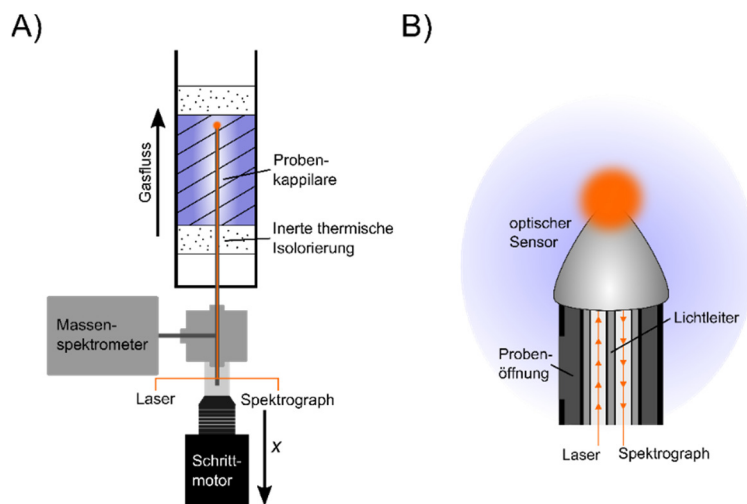
Zusätzlich befindet sich am oberen Ende der Quarzglaskapillare eine seitliche Öffnung durch die Probengas zu einem Massenspektrometer oder Gaschromatographen gelangen kann.

Die Quarzglaskapillare wird mit Hilfe eines Schrittmotors durch die Katalysatorschüttung bewegt (siehe Abbildung 3-6). Die Anordnung ermöglicht ein simultanes Aufzeichnen von ortsabhängigen spektroskopischen Daten und Aktivitätswerten und findet bei Katalysatorschüttungen aus Formkörpern Anwendung.

GESKE et al. setzen diese Methode erstmals in der beschriebenen Form zur Untersuchung der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethylen an  $\text{SiO}_2$  geträgerten  $\text{MoO}_3$ -Katalysatoren ein [6].

Dabei konnte gezeigt werden, dass die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen und Wasser nur in Anwesenheit von Gasphasensauerstoff erfolgt. Die Oxidation von Ethylen zu  $\text{CO}_2$  findet dagegen nur in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff durch die Reduktion von  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_2$  statt. Eine Oxidation von CO und Ethan durch Gittersauerstoff wurde nicht nachgewiesen.

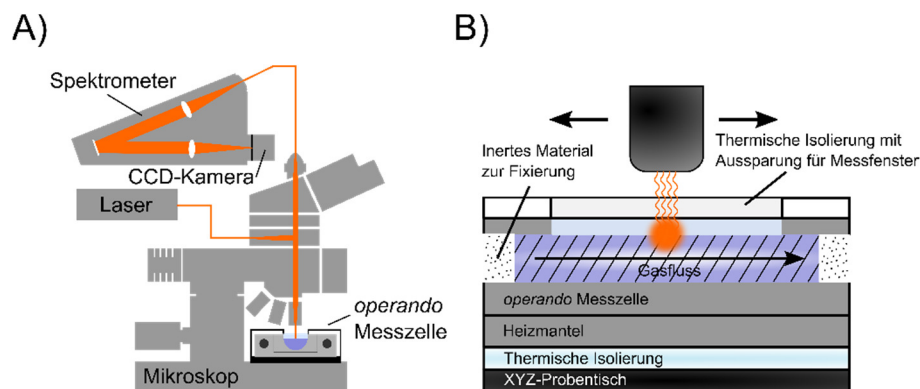
Die räumlich aufgelöste Untersuchung zeigte somit, dass die oxidative Dehydrierung am Reaktoreingang stattfindet, während die Totaloxidation des Zielproduktes mit abnehmenden Sauerstoffpartialdruck zum Reaktorausgang hin zunimmt.



**Abbildung 3-6:** A) Übersicht apparativer Aufbau Probenkapillar-Methode, B) Funktionsprinzip der Probenkapillarmethode. Das Laserlicht wird durch Lichtleiter im Inneren der Quarzglaskapillare über einen optischen Sensor zur Probe geleitet. Die Kapillare wird mit einem Schrittmotor gleichmäßig durch das Katalysatorbett gezogen.

Bei der Raman-Mikroskopie [4, 44, 73-75] (engl.: Raman Imaging) wird Laserlicht zur Anregung über ein Lichtmikroskop auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Das Streulicht wird über das Lichtmikroskop zur spektralen Analyse in den Spektrographen geleitet. Die Kombination aus Lichtmikroskop und Raman-Spektrometer ermöglicht bei der Verwendung eines motorisierten XYZ Probentisches die ortsaufgelöste Untersuchung eines Katalysatorbetts.

Zu diesem Zweck wird ein Messraster festgelegt, auf dessen Basis eine chemische Kartierung der Katalysatoroberfläche erfolgt (siehe Abbildung 3-7). Die Methode findet vor allem bei pulverförmigen Proben Anwendung.



**Abbildung 3-7:** A) Übersicht apparativer Aufbau *operando* Raman-Mikroskopie, B) Funktionsprinzip der *operando* Raman-Mikroskopie. Die Messzelle wird durch einen motorisierten XYZ-Probenstisch entsprechend eines festgelegten Messrasters in x und oder y-Richtung bewegt.

URAKAWA et al. untersuchten mit Hilfe dieser Methode dynamische Oberflächen- und Bulkprozesse während der NO<sub>x</sub>-Reduktion an einem Pt-Ba/CeO<sub>2</sub>-Katalysator [75]. Die NO<sub>x</sub>-Reduktion ist in der Autoabgaskatalyse zur Verringerung des verkehrsbedingten Treibhausgasausstoßes von besonderer Bedeutung. Die Umsetzung von NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> erfolgt durch einen dynamischen Wechsel zwischen oxidativen und reduktiven Bedingungen.

Unter oxidativen Bedingungen wird NO zu NO<sub>2</sub> durch Pt-Katalysatoren oxidiert und auf Ba<sup>2+</sup> in Form eines Nitrates gespeichert. Unter reduktiven Bedingungen wird das gespeicherte NO<sub>x</sub> freigelassen und an Pt zu N<sub>2</sub> reduziert, während Ba für die NO<sub>x</sub> Speicherung wieder regeneriert wird [75].

Hier konnte unter Einsatz des ortsauflösenden *operando* DRIFTS-Raman-Aufbaus gezeigt werden, dass der Großteil der NO<sub>x</sub>-Speicherung im Eingangsbereich unter Mitwirkung der Bulk-Ba-Komponente zu beobachten ist. Die ortsabhängige Beteiligung des Bulks wirkt sich auf die Effizienz des NO<sub>x</sub>-Speichererkatalysators aus.

Die *operando* Raman-Mikroskopie bildet das methodische Fundament dieser Arbeit. Die zu untersuchenden Reaktionssysteme werden sowohl lokal stationär, als auch ortsaufgelöst untersucht.

---

## 3.2 Ceroxid

### 3.2.1 Allgemeines

Das anorganische Metalloxid Ceroxid ist ein wichtiger Bestandteil industriell eingesetzter Katalysatoren. Ceroxid findet sich unter anderem als Trägermaterial in Katalysatoren für die *Wassergas-Shift*-Reaktion wieder <sup>[76]</sup>. Weiterhin werden auf Ceroxid geträgerte Systeme zur Entfernung von SO<sub>x</sub>-Gasen beim *Fluid-Catalytic-Cracking*-Verfahren (FCC) eingesetzt <sup>[77]</sup>. Das FCC ist ein katalytisches Konversionsverfahren zur Umwandlung von langkettigen Kohlenwasserstoffen in kurzkettige Alkane und Alkene. Schwefelhaltige Bestandteile im Rohöl führen beim Cracking-Prozess zur Bildung von SO<sub>x</sub>-Gasen, die unter Reaktionsbedingungen als Katalysatorgift wirken. Die technisch und ökonomisch bedeutendste Anwendung von Ceroxid ist der Einsatz in der Automobilindustrie als Dreiwegekatalysator. Ceroxid ist die zentrale Komponente in Dreiwegekatalysatoren für die Nachbehandlung von Autoabgasen <sup>[76-77]</sup>. Die Verwendung von Ceroxid, in Kombination mit weiteren Metallen, ermöglicht die Umsetzung des Treibhausgases NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> unter dynamisch wechselnden oxidativen und reduktiven Bedingungen <sup>[75, 78]</sup>. Im Zuge der Energiewende gewinnt Ceroxid durch die Verwendung in Brennstoffzellen weiter an Bedeutung <sup>[79-80]</sup>.

Die einzigartigen RedOx-Eigenschaften durch den reversiblen Wechsel von Ce<sup>+IV</sup> zu Ce<sup>+III</sup> und die Fähigkeit große Mengen an Sauerstoff aus der Gitterstruktur zur Verfügung stellen zu können, sind die wesentlichen Schlüsselfaktoren für die hohe katalytische Aktivität des Ceroxids. In geträgerten Katalysatorsystemen bewirkt Ceroxid eine Reihe von sekundären Effekten, die sich positiv auf die Performance eines Katalysators auswirken können.

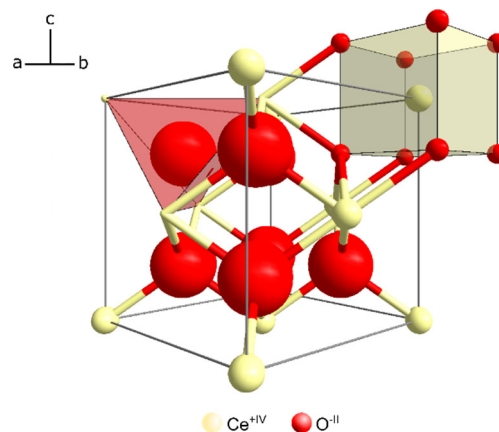
Allgemein zeigen ceroxidbasierte Systeme eine hohe Aktivität bei der Wassergas-Shift-Reaktion und weiteren Dampf-Reforming-Reaktionen <sup>[76-77]</sup>. Der Einsatz von Ceroxid wirkt sich positiv auf die Dispersion geträgerter Metalle aus. Darüber hinaus ist Ceroxid in der Lage intermetallische Bindungen zwischen Ceratomen und geträgerten Metallatomen auszubilden, die sich positiv auf die ablaufende Reaktion auswirken oder den eigentlichen Reaktionspfad erst ermöglichen können (*strong metal-support interaction*). Zusätzlich fördert Ceroxid die Oxidation und Reduktion von Edelmetallen wie bspw. Gold <sup>[77]</sup>.

Eine besondere Eigenschaft des Ceroxids ist die Fähigkeit kleiner Moleküle wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Schwefelsauerstoffverbindungen in seiner Struktur zu speichern und bei dynamisch ändernden Reaktionsbedingungen wieder freizusetzen <sup>[81]</sup>. Diese Eigenschaft trägt maßgeblich zum einzigartigen Redox-Verhalten des Ceroxides bei <sup>[77]</sup>.

### 3.2.2 Redox-Verhalten

#### Verhalten unter reduktiven Bedingungen

Ceroxid kristallisiert in einer Calciumfluorit-Struktur (Raumgruppe:  $Fm\bar{3}m$ ). Innerhalb der kubischen Elementarzelle sind die Ceratome in einer kubischen dichtesten Packung angeordnet. Die Tetraederlücken zwischen den Ceratomen werden durch die Sauerstoffatome besetzt. Die Ceratome werden durch acht gleichwertige Sauerstoffatome in Form eines Würfels koordiniert (siehe Abbildung 3-8) [82].



**Abbildung 3-8:** Darstellung der Elementarzelle von Ceroxid. Ceroxid kristallisiert innerhalb der Calciumfluoritstruktur.

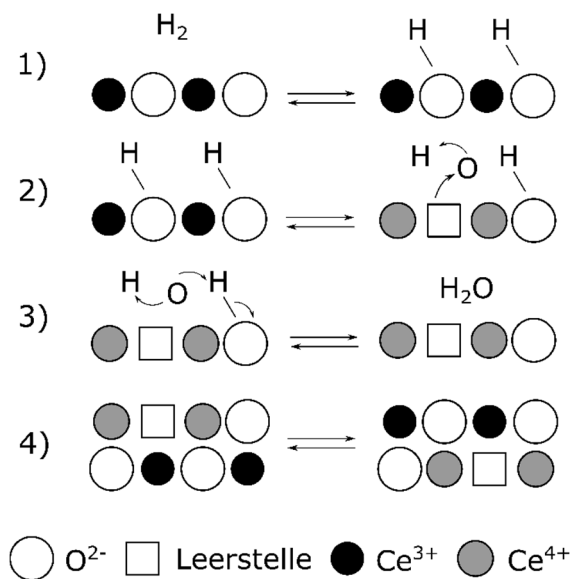
Das Redoxverhalten von Ceroxid ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Ceroxid kann unter reduktiven Bedingungen einfach, schnell und reversibel zu nichtstöchiometrischen  $\text{CeO}_{2-x}$ -Phasen reduziert werden. Diese Eigenschaft steht im Zusammenhang mit der Fluoritstruktur [78]. Die Ceroxid-Struktur zeichnet sich durch eine hohe Redox-Stabilität aus und ist selbst nach erheblichen Ausbau von Sauerstoff stabil [77-78]. In einer oxidativen Atmosphäre werden die Suboxide des Ceroxids wieder reoxidiert [81, 83]. Darüber hinaus weist Ceroxid eine hohe Sauerstoffmobilität auf [76].

Temperaturprogrammierte Reduktionen geben Aufschluss über das Reduktionsverhalten von Ceroxid. Dabei lassen sich zwei Temperaturbereiche unterscheiden. Im Niedrigtemperaturbereich ( $T < 770 \text{ K}$ ) wird ein Ausbau der Oberflächensauerstoffatome beobachtet, während die Reduktion des Bulks bei Temperaturen über  $1000 \text{ K}$  einsetzt [84]. Die Untersuchung verschiedener Ceroxidproben mit variierender BET-Oberflächen deuten darauf hin, dass der Wasserstoffverbrauch im Niedrigtemperaturbereich von der Oberfläche abhängt [77, 85]. Ceroxidproben mit hohen BET-Oberflächen ( $> 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) weisen einen deutlich höheren Wasserstoffumsatz im Niedrigtemperaturbereich auf und lassen sich somit deutlich stärker reduzieren.



Dieser Trend wird durch XPS Messungen bestätigt <sup>[86]</sup>. Auf Basis dieser Ergebnisse postulieren EL FALLAH et al. einen Mechanismus zur Beschreibung der Reduktion von CeO<sub>2</sub> durch Wasserstoff <sup>[86]</sup> (siehe Abbildung 3-9).

Im ersten Schritt adsorbiert Wasserstoff auf der Oberfläche des Katalysators. Die sich direkt anschließende Chemisorption führt zur Ausbildung von Oberflächen Hydroxylgruppen (1). Im folgenden Schritt wird Sauerstoff unter Ausbildung einer Leerstelle und Reduktion der umgebenden Ceratome von Ce<sup>+IV</sup> auf Ce<sup>+III</sup> aus dem Katalysatorgitter ausgebaut (2). Wasser wird durch die Rekombination des gebildeten Hydroxidions mit chemisorbierten Wasserstoff gebildet und desorbiert von der Katalysatoroberfläche (3). Die gebildete Sauerstoffleerstelle diffundiert in den Katalysatorbulk und wird somit durch Bulksauerstoff reoxidiert (4). Die Chemisorption von Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche wird, aufgrund des Einflusses der BET-Oberfläche auf die Geschwindigkeit und Menge des Wasserstoffverbrauchs, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen <sup>[81, 86]</sup>. Die Reduktion des Katalysatorbulks tritt nach vollständiger Reduktion der Oberflächensauerstoffatome ein <sup>[81]</sup>.



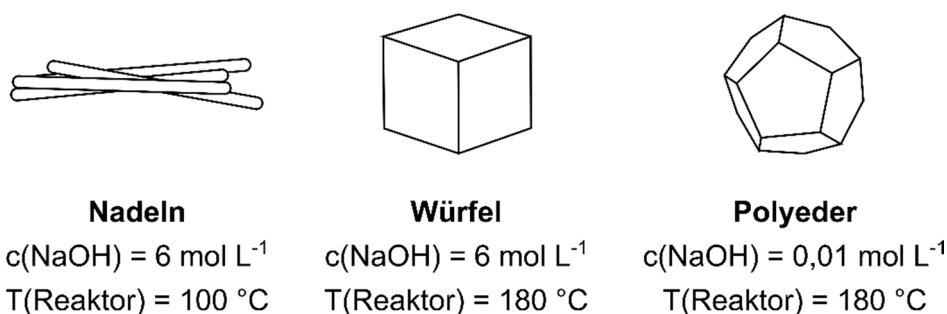
**Abbildung 3-9:** Mechanismus der Reduktion des Ceroxids durch Wasserstoff nach EL FALLAH <sup>[86]</sup>. Die Bildung von Wasser erfolgt in einem konzertierten Reaktionsablauf.

Die Reduktion des Katalysatorbulks bewirkt in einem weiten Temperaturbereich keine Änderung der Calciumfluoritstruktur. XRD-Messungen in mittleren und hohen Temperaturbereichen zeigen, dass CeO<sub>2-x</sub> bis zu einer Temperatur von 1073 K in der Calciumfluoritstruktur verbleibt. Oberhalb kommt es zur Ausbildung der hexagonalen Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase <sup>[77, 83]</sup>. *In situ* XRD-Studien zeigen innerhalb dieses Temperaturbereiches eine Ausdehnung der Gitterkonstanten. Diese wird auf die Reduktion von Ce<sup>+IV</sup> auf Ce<sup>+III</sup> und der damit verbundenen Zunahme des Ionenradius zurückgeführt ( $r(\text{Ce}^{4+}) = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ce}^{3+}) = 1,14 \text{ \AA}$ ).

LEE et al. und SCHILLING et al. bestätigen diese Beobachtung auf Basis von *in situ* und *operando* Raman-Spektroskopie [57, 87-89]. CeO<sub>2</sub> weist, aufgrund der Symmetrie der Kristallstruktur, zwei charakteristische Raman-Signale im Wellenzahlbereich von 500 bis 200 cm<sup>-1</sup> auf. Diese werden der F<sub>2G</sub>-Bande ( $\tilde{\nu} = 464 \text{ cm}^{-1}$ ) und der longitudinalen Schwingung von O-Ce-Bindungen der Oberfläche (O-Ce<sub>surface</sub>,  $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet. LEE et al. wiesen anhand der CO-Oxidation von *bulk* CeO<sub>2</sub> und geträgerten Au/CeO<sub>2</sub>-Systemen einen Zusammenhang zwischen der Verschiebung der F<sub>2G</sub>-Bande und der Anzahl an Sauerstoffleerstellen im Katalysator nach. SCHILLING bestätigte diese Beobachtung auf Basis von DFT-Rechnungen von polykristallinen CeO<sub>2</sub>. Die Ausdehnung des Kristallgitters bewirkt eine Zunahme des Sauerstoff-Metall-Bindungsabstandes. Dadurch wird eine Verschiebung der F<sub>2G</sub>-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Die Stärke der Verschiebung ist abhängig von der Anzahl der Sauerstoffleerstellen in CeO<sub>2-x</sub>. SCHILLING zeigte in weiteren Versuchen mit dynamisch wechselnden oxidativen und reduktiven Bedingungen, dass durch die Verschiebung der F<sub>2G</sub>-Bande und der Intensitätsänderung des (O-Ce<sub>surface</sub>-Signals eine Unterscheidung zwischen Bulk- und Oberflächenreduktionsprozessen möglich ist. [89].

### Einfluss der Morphologie

Die Morphologie von CeO<sub>2</sub> kann gezielt durch die Reaktionsbedingungen in einer hydrothermalen Syntheseroute beeinflusst werden [90-92]. Dabei wird Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> unter hydrothermalen Bedingungen mit Natronlauge zu CeO<sub>2</sub> umgesetzt. In Abhängigkeit des pH-Wertes und der Reaktionstemperatur bilden sich nadelförmige, würfelförmige oder nano-Oktaeder CeO<sub>2</sub>-Kristalle (siehe Abbildung 3-10).



**Abbildung 3-10:** Verschiedene CeO<sub>2</sub>-Morphologien in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen auf Basis experimenteller Daten von MAI [90].

WU et al. zeigten anhand von CeO<sub>2</sub>-Nanokristallen den Einfluss der Morphologie auf das Redox-Verhalten [91]. Hierbei wurde beobachtet, dass nadelförmige CeO<sub>2</sub>-Kristalle stärker reduziert werden können als nano-Oktaeder.

---

WU et al. führen diesen Unterschied auf die Unterschiedliche Terminierung der Kristallebenen zurück. Die verschiedenen Defekte auf den Kristallebenen führen zur Ausbildung unterschiedlicher Sauerstoffspezies. Temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen mit  $O_2$  als Sondenmolekül in Kombination mit *in situ* Raman-Spektroskopie zeigen, dass die Sauerstoffperoxidspezies ( $O_2^{2-}$ ) länger auf Nadelförmigen  $CeO_2$  verbleibt. Die Sauerstoffperoxide verhalten sich somit stabiler auf der Oberfläche der  $CeO_2$ -nano-Nadeln. WU et al. begründen dies mit einer hohen Defektkonzentration an den Kristalloberflächen, die zu einer Clusterbildung führt. Die Defektcluster fungieren als Ankerposition für die Peroxidsauerstoffspezies. Die  $CeO_2$  nano-Nadeln sind aufgrund ihrer vergleichweisen hohen Anzahl an intrinsischen Defekten aktiver als die restlichen  $CeO_2$ -Morphologien.

Zusammenfassend bildet  $CeO_2$  die ideale Grundlage für ein mögliches Modellsystem zur ortsabhängigen Untersuchung von Sauerstoffdynamiken innerhalb des Katalysatorbetts. Ceroxid ist redox-stabil, strukturstabil über weite Temperaturbereiche und weist eine hohe Sauerstoffmobilität auf. Die Aktivität des Systems kann durch einfache Maßnahmen in der Präparationsroute beeinflusst werden. Darüber hinaus ist ein tiefes Verständnis der ablaufenden Vorgänge im Katalysator auf Basis komplementärer Methoden in der Literatur zugänglich.

### 3.3 Selektive Oxidation $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Aldehyde an Mo/V/W-Mischoxiden

#### 3.3.1 Verwendung $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren

Die  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren Acryl- und Methacrylsäure sind wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie (Produktionskapazität AA:  $7,5 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$  [11], Produktionskapazität MAA:  $1,4 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$  [12]). Sie werden hauptsächlich als Monomere in Reinform oder in Form von Estern zur Herstellung von funktionalen Polymeren verwendet. Ein wichtiges Folgeprodukt der Acrylsäure ist die Polyacrylsäure, diese wird in der Kosmetik- und Lebensmittelindustrie in Form von Superabsorbent eingesetzt. Polymere basierend auf Acrylsäureestern finden sich in Farben und Lacken wieder. Der Hauptanteil der Methacrylsäure wird zu Methylmethacrylat umgesetzt. Der Methylester der Methacrylsäure wird als Monomerbaustein zur Herstellung von Polymethylmethacrylat genutzt. Polymethylmethacrylat, besser bekannt unter dem Markennamen Plexiglas®, wird für die Herstellung transparenter Funktionsgegenstände (z.B.: Fensterscheiben, Handydisplays oder Autoscheinwerferlinsen) benötigt. Weiterhin wird Methacrylsäure bei der Herstellung von Betonfließverbessern und Waschmittelzusätzen verwendet. Die Herstellung der  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren erfolgt durch die selektive Oxidation der jeweiligen Aldehyde Acrolein und Methacrolein.

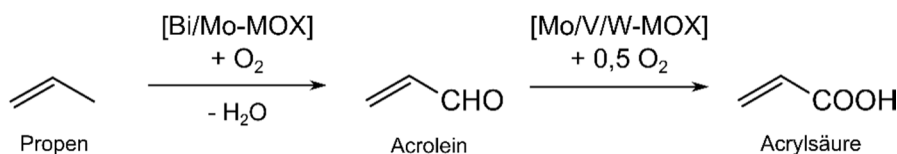
#### 3.3.2 Industrielle Herstellung $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren

##### Herstellung von Acrylsäure

Die Herstellung von Acrylsäure erfolgt durch eine zweistufige Oxidation von Propen (siehe Abbildung 3-11). Dabei wird Propen in der ersten Prozessstufe mit Sauerstoff zu Acrolein umgesetzt. Die Reaktion wird durch ein Multikomponenten-Mischoxidsystem bestehend aus Bismut-Molybdän und weiteren Promotoren katalysiert. Die selektive Oxidation von Propen wird aufgrund der hohen Exothermie ( $\Delta_R H = -340 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) in Rohrbündelreaktoren durchgeführt. Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von 300 bis 400 °C ( $X_{PRO} = 98 \%$ ,  $Y_{ACR} > 85 \%$  [14]).

In der zweiten Prozessstufe wird das gebildete Acrolein mit Wasserdampf und Luft zu Acrylsäure umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt hier an Multikomponenten-Mischoxidsystemen die auf Molybdän und Vanadium basieren [11]. Die Reaktion zeichnet sich ebenfalls durch eine hohe Exothermie aus ( $\Delta_R H = -254,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und wird daher ebenfalls in einem Rohrbündelreaktor durchgeführt. Die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure erfolgt bei einer Temperatur von 200 bis 300 °C ( $X_{ACR} > 99 \%$ ,  $Y_{AA} > 90 \%$ ).

Die gebildete Acrylsäure wird vor der Weiterverarbeitung zu bspw. den Acrylaten nach Absorption in Wasser durch Extraktion in einem organischen Lösungsmittel und anschließender Destillation gereinigt. Der Prozess zur Herstellung von Acrylsäure zeichnet sich durch seine hohe Ökonomie aus und gilt allgemein als technisch ausgereift <sup>[11]</sup>.



**Abbildung 3-11:** Industrielle Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige selektive Oxidation von Propen.

### Herstellung von Methacrylsäure

Für die Herstellung von Methacrylsäure werden großtechnisch drei verschiedene Verfahren genutzt (siehe Abbildung 3-12). Der Großteil des Methacrylsäurebedarfes wird durch das historische Aceton-Cyanhydrin-Verfahren gedeckt. In diesem mehrstufigen Prozess wird Methacrylsäure ausgehend von Aceton und Blausäure hergestellt. Im ersten Verfahrensschritt werden Aceton und Blausäure in einer basisch katalysierten Reaktion zu Acetoncyanhydrin umgesetzt. Das aufbereitete Acetoncyanhydrin reagiert im Anschluss bei einer Temperatur von 80 – 140 °C mit Schwefelsäure ( $c = 98 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ ) und unter leicht erhöhten Druck zu Methacrylsäureamidsulfat. Dieses wird unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu Methacrylsäure und Ammoniumhydrogensulfat hydrolysiert.

Alternativ kann Methacrylsäureamidsulfat mit Methanol direkt zum Methacrylsäuremethylester umgesetzt werden. Die Selektivität für Methacrylsäure und seine Ester beträgt in Bezug auf Aceton 77 % <sup>[13]</sup>. Für die Herstellung von Methacrylsäure nach dem Acetoncyanhydrin-Verfahren werden enorme Mengen an Schwefelsäure benötigt (1 kg MAA  $\cong$  1,6 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Diese wird in Form von Ammoniumhydrogensulfat gebunden und muss kostenintensiv wieder zurückgewonnen werden. Darüber hinaus ist die Handhabung von Blausäure im großtechnischen Maßstab mit einer Reihe von weiteren kostenintensiven Sicherheitsmaßnahmen verbunden.

Die ökonomisch motivierten Forschungsbemühungen haben eine Reihe von verschiedenen Darstellungsrouten hervorgebracht, die die beschriebene Problematik umgehen. Davon werden die C<sub>4</sub>-Route, ausgehend von *Iso*-Buten, und die C<sub>2</sub>-Route, ausgehend von Ethylen, industriell genutzt.

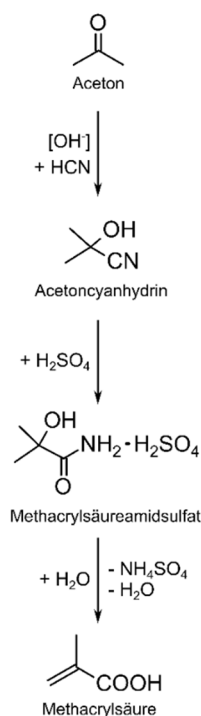
Die Herstellung von Methacrylsäure erfolgt in der C<sub>4</sub>-Route, ähnlich wie bei der Herstellung von Acrylsäure, in einer zweistufigen Oxidation von *Iso*-Buten. In der ersten Stufe wird *Iso*-Buten an einem Multikomponenten-Mischoxidsystem bestehend aus Molybdän, Bismut und weiteren Promotoren mit Sauerstoff zu Methacrolein umgesetzt.

---

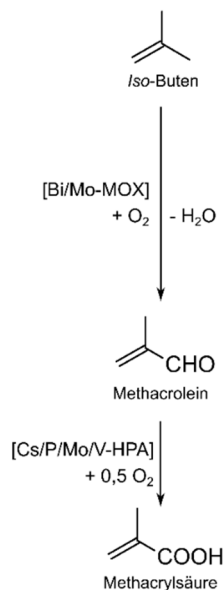
Die Reaktion erfolgt analog zur ersten Stufe der Propenoxidation unter ähnlichen Reaktionsbedingungen. Das gebildete Methacrolein wird in der zweiten Stufe direkt zu Methacrylsäure weiter oxidiert. Die Umsetzung erfolgt an teilversalzten Phosphormolybdänsäuren, den sogenannten Heteropolysäuren. Diese sind in der Regel mit geringen Mengen Vanadium dotiert und weiteren Promotoren versehen. Die Ausbeute an Methacrylsäure beträgt bei der C<sub>4</sub>-Route in Bezug auf *Iso*-Buten 65-70 %. Die C<sub>4</sub>-Route wird überwiegend in Japan eingesetzt. Innerhalb Westeuropas und den USA wird *Iso*-Buten zu großen Teilen als Ausgangsstoff zur Herstellung von Methyltertiärbutylether (MTBE) verwendet. MTBE wird als Antiklopffmittel für den Betrieb von Ottomotoren in Form eines Kraftstoffadditives eingesetzt. Die Herstellung von Methacrylsäure erfolgt in Westeuropa unter anderen ausgehend von Ethylen als C<sub>2</sub>-Baustein. In den von der BASF SE entwickelten Verfahren wird Ethylen mit Synthesegas in einer Hydroformylierungsreaktion an einem Rhodiumkatalysator zu Propanal umgesetzt. Dieses reagiert im nächsten Prozessschritt in einer MANNICH-Kondensation mit Formaldehyd zu Methacrolein. Das gebildete Methacrolein wird, wie in der C<sub>4</sub>-Route an Heteropolysäurekatalysatoren zusammen mit Luft zu Methacrylsäure oxidiert. Die Umsetzung erfolgt bei 250-350 °C bei moderaten Umsätzen ( $X_{MAC} < 65 \%$ ,  $S_{MAA} < 85 \%$ ). Obwohl sich Heteropolysäuren durch eine hohe Selektivität in Bezug auf Methacrylsäure auszeichnen, ist der Einsatz des Katalysatorsystems mit einem großen Nachteil behaftet. Unter Reaktionsbedingungen kommt es u.a. durch die thermische Belastung und einer Reihe von Restrukturierungsprozessen zu einer Desaktivierung des Katalysators <sup>[93-97]</sup>. Die Durchschnittliche *on-stream* Zeit eines Heteropolysäurekatalysators liegt daher knapp über einem Jahr <sup>[98]</sup>. Es besteht ein hohes Optimierungspotential im Bereich des eingesetzten Katalysators.

Ein möglicher Ansatz ist die Verwendung eines modifizierten mischoxidbasierten Katalysatorsystems. Im Allgemeinen überführen beide Katalysatorsysteme eine Aldehydfunktion in eine Säurefunktion. Das Mischoxidssystem führt diese Umwandlung effizienter durch und ist dabei deutlich länger beständig als der Heteropolysäurekatalysator. Mit Hilfe eines rationalen Ansatzes auf Basis des Verständnisses der Acroleinoxidation am Mischoxidkatalysator bietet sich ein Anknüpfungspunkt zur Gestaltung eines Mischoxidsystemes für die selektive Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure.

#### Acetoncyanhydrin-Route



#### C<sub>4</sub>-Route



#### C<sub>2</sub>-Route

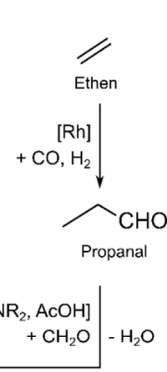


Abbildung 3-12: Übersicht der industriell genutzten Verfahren zur Herstellung Methacrylsäure.

### 3.3.3 Mo/V/W Mischoxidsystem

#### Merkmale eines heterogenen Katalysators für die selektive Oxidation

GRASSELLI fasste die wesentlichen Merkmale eines Mischoxidkatalysators für die selektive Oxidation anhand sieben fundamentaler Prinzipien zusammen<sup>[99]</sup>. Ein funktionaler Mischoxidkatalysator ist in der Lage die funktionelle Gruppe eines organischen Substrates durch Übertragung eines Gittersauerstoffes selektiv zu oxidieren (*lattice oxygen*). Die Bindungsstärker der Metall-Sauerstoffbindung ist dabei für die Selektivität von entscheidender Bedeutung. Diese ist im Idealfall unter Reaktionsbedingungen von mittlerer Stärke (*metal-oxygen bond*). Eine starke kovalente Bindung hat einen inaktiven Katalysator zur Folge, während eine schwache Metall-Sauerstoffbindung einen unselektiven Verlauf der Reaktion begünstigt. Weiterhin muss die Struktur des Katalysators in der Lage sein eine Sauerstoffabgabe und die Aufnahme reduzierter Anionen ohne Strukturverlust zu ermöglichen (*host structure*).

Dies setzt einen schnellen Elektronentransfer, Toleranz von Leerstellen und Sauerstoffdiffusion im Katalysatorbulk voraus. Weiterhin müssen die aktiven Zentren des Katalysators eine hohe Redox-Aktivität aufweisen, um für einen katalytischen Prozess zur Verfügung stehen zu können (*redox*).

---

Die aktiven Zentren können direkt oder indirekt reoxidiert werden. Die Regeneration sollte dabei schneller als die katalysierte Reaktion und der damit verbundenen Reduktion des Katalysators ablaufen. Darüber hinaus müssen die aktiven Zentren eine gewisse Multifunktionalität aufweisen (*multifunctionality of active sites*). Diese nehmen im Laufe der Reaktion verschiedene Funktionen wahr, wie bspw. Chemisorption, H-Abstraktion des Substrates, Einbau einer Sauerstoffspezies in aktives Substrat und die Desorption des Produktes <sup>[100]</sup>. Wichtig ist dabei, dass die reaktiven Zentren räumlich voneinander isoliert sein müssen, um hohe Selektivitäten erreichen zu können (*site isolation*). Die Anzahl der aktiven Zentren bestimmt mitunter die ablaufende Reaktion. Ein weiteres wichtiges Merkmal ist die Kombination bzw. Beteiligung mehrerer Phasen am Katalysezyklus (*phase cooperation*). Die benötigten katalytischen Funktionen können nicht in einem Material integriert werden und erfordern die Kombination verschiedener Materialien. Diese müssen in der Lage sein auf atomarer Ebene in Wechselwirkung treten zu können. Die sieben Prinzipien nach GRASELLI finden sich in den Eigenschaften des Mo/V/W-Mischoxidsystemes und dem Katalysezyklus der selektiven Oxidation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde wieder.

### **Allgemeines zu Mo/V/W-Mischoxidsystemen**

Für die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure werden Multikomponentensysteme basierend auf Molybdän und Vanadium eingesetzt. Durch den Zusatz verschiedener Promotoren, wie W, Cu, Fe, As, Sb, Te oder Ni erreichen die eingesetzten Katalysatorsysteme eine Acrylsäureausbeute von über 90 % <sup>[11, 101]</sup>.

Molybdänoxide weisen viele verschiedene Strukturtypen auf, in denen Molybdän in unterschiedlichen Koordinationsgeometrien zu finden ist <sup>[102]</sup>. Die Strukturvielfalt der Molybdänoxide und der Einsatz von weiteren Elementen hat ein komplexes Phasenverhalten zur Folge, dass sich in der Ausbildung von verschiedenen Strukturtypen widerspiegelt. Die Identifizierung des aktiven Zentrums über Struktur-Wirkungs-Beziehungen ist vor diesem Hintergrund kaum möglich.

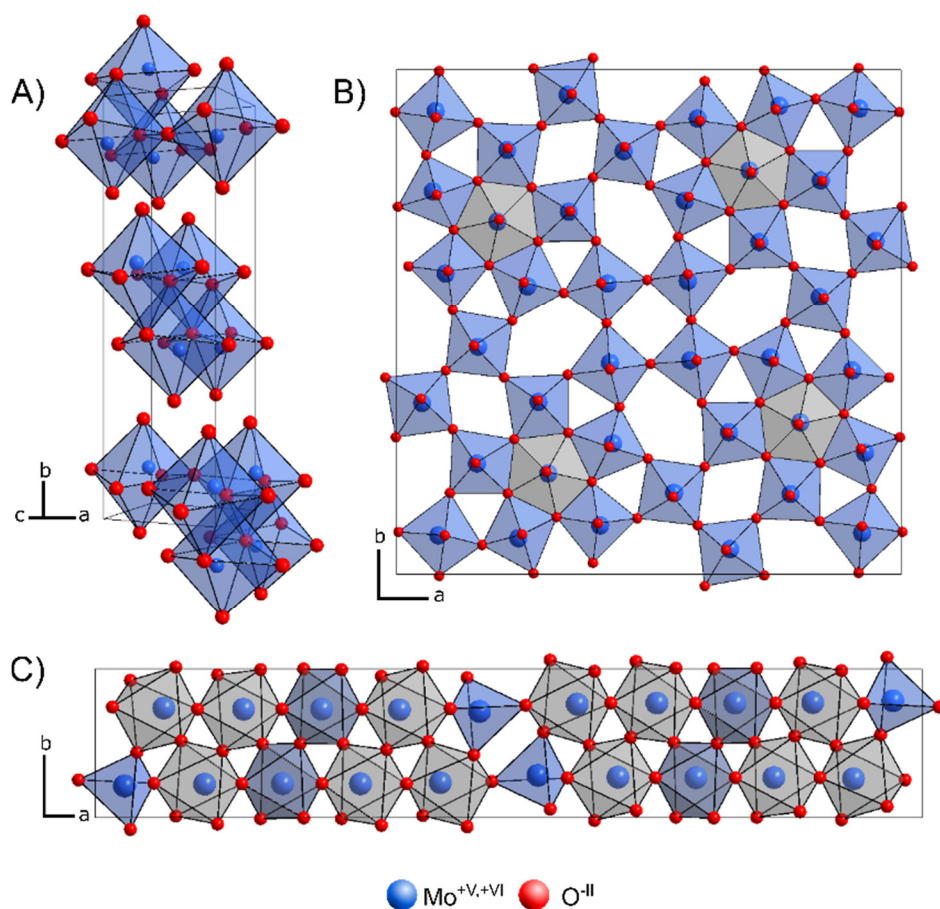
Die bisherigen Erkenntnisse der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure beruhen auf der Untersuchung von Modellsystemen <sup>[103]</sup>, die ein ähnliches Aktivitäts-Verhalten aufweisen, aber auf eine Mindestanzahl an Komponenten reduziert sind. Bei den Modellsystemen handelt es sich in der Regel um binäre Mo/V-Systeme <sup>[104-115]</sup> und ternäre Mo/V/W-Systeme <sup>[104, 115-123]</sup>, die sich hinsichtlich Metallkomposition und Präparationsmethoden unterscheiden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beschränken sich auf das ternäre Modellsystem Mo/V/W. Dieses wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben.



## Aktive Strukturen in Mo/V/W-Mischoxidsystemen

Das ternäre Mo/V/W Mischoxidsystem zeichnet sich, ähnlich wie der industriell eingesetzte Katalysator, durch eine komplexe Zusammensetzung mit verschiedenen Phasen aus. Die reinen Oxide der Übergangsmetalle der V- und VI-Gruppe weisen eine Vielzahl stabiler Oxidationsstufen auf. In Folge dessen kommt es bei der Bildung von Oxiden zur Ausbildung unterschiedlicher Phasen mit variierenden Metall/Sauerstoffverhältnissen <sup>[124]</sup>. So können bspw. in Molybdän- und Vanadiumoxiden neben  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{VO}$  zahlreiche nicht stöchiometrische Oxide des Typs  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$  und  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  beobachtet werden <sup>[102, 125-126]</sup>. Die Molybdän- und Vanadiumsuboxide leiten sich durch Scherung der  $\text{MoO}_3$ - bzw.  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Struktur ab (MAGNELI Phasen). Die damit verbundene Ladungsabnahme der Anionenstruktur wird im Falle des Molybdäns durch den Ersatz der entsprechenden Anzahl von  $\text{Mo(VI)}$ - durch  $\text{Mo(V)}$  ausgeglichen. In Folge dessen kommt es zur Ausbildung von  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern (z.B.:  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ) oder pentagonalen Bipyramiden (z.B.:  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ , siehe Abbildung 3-13) <sup>[28, 127]</sup>. Nichtstöchiometrisches Molybdänoxid  $\text{MoO}_{3-x}$  zeigt für sich genommen bereits eine hohe Aktivität bei der totalen Oxidation von Acrolein <sup>[7, 128]</sup>.



**Abbildung 3-13:** Elementarzellen der Molybdänoxide  $\alpha\text{-MoO}_3$  (A) <sup>[129]</sup>,  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  (B) <sup>[130]</sup>,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (C) <sup>[131]</sup>.

---

In der Literatur wird die Aktivität von Mischoxidkatalysatoren für die selektive Oxidation auf die Ausbildung von metastabilen MAGNELI-Phasen zurückgeführt <sup>[132]</sup>. Im Falle der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einem ternären Mo/V/W Mischoxid wird eine (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-Phase in Bezug auf Aktivität und Selektivität diskutiert.

Die beschriebene Phase ist isotyp zur Struktur der Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-Phase. Sie besteht aus ecken- und kantenverknüpften MO<sub>4</sub>-Tetraedern, MO<sub>6</sub>-Oktaedern und pentagonalen MO<sub>7</sub>-Oktaedern. Die Verknüpfung der einzelnen Strukturelemente führt zur Ausbildung von drei-, vier-, fünf- oder sechseckigen Kanälen entlang der c-Achse. Die Positionen der Metallatome sind statistisch mischbesetzt <sup>[127]</sup>.

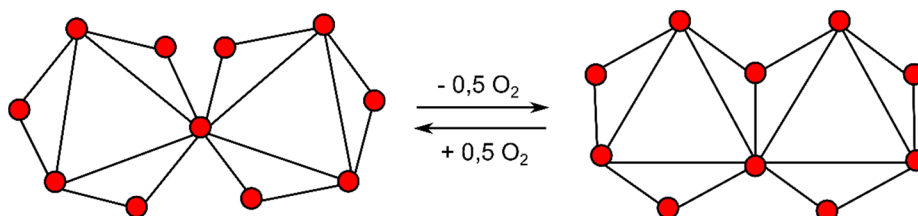
Die (MoVW)O<sub>15</sub>-Phase konnte im Zuge einer Aktivitätsuntersuchung von Einkristallen unter Verwendung komplementärer *in situ*, *operando* und *ex situ* Spektroskopie-Methoden als aktive und selektive Phase für die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure identifiziert werden <sup>[7]</sup>. Molybdän und Vanadium agieren im System als redoxaktive Metalle.

Für die selektive Oxidation wird das Zusammenspiel von Molybdän und Vanadium benötigt. Vanadium erhöht, neben der Stabilität, die Selektivität und Aktivität des Mo/V/W-Katalysatorsystems. In höheren Konzentrationen wirkt sich Vanadium nachteilig auf die Selektivität und Stabilität aus. Das optimale Verhältnis von Molybdän und Vanadium variiert innerhalb der Literatur zwischen 4:1 und 3:1 <sup>[104-105, 108, 113, 116-117, 133-135]</sup>.

Der Einbau von Vanadium erfolgt durch Substitution von Mo<sup>+VI</sup> durch V<sup>+IV</sup> und führt zur Ausbildung von Gittersauerstoffdefekten. Die erzeugten Defekte bewirken eine Erhöhung der Asymmetrie im Festkörper und der Beweglichkeit der verknüpften Metall-Sauerstoffpolyeder. Wolfram agiert als Strukturpromoter bei der Bildung und Stabilisierung der metastabilen Phase. Dabei verhindert Wolfram in Form von eckenverknüpften WO<sub>6</sub>-Oktaedern eine Agglomeration zu kantenverknüpften Metall-Sauerstoff-Oktaedern (Ausbildung von Scherebenen). Der Einbau von kleinen Mengen Wolfram sichert somit die Beweglichkeit der Kristallstruktur und fördert eine hohe Redoxaktivität über einen langen Zeitraum <sup>[7, 113, 123, 136]</sup>. Höhere Wolframan-teile führen zu einer Segregation von katalytisch inaktiven WO<sub>3</sub>-Domänen. In Folge dessen kommt es zu einer Verdünnung der aktiven Phase und einem damit verbundenen Aktivitätsverlust.

Die metastabile (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-Phase kann durch die thermische Aktivierungsprozedur zu geringen Anteilen in MoO<sub>3</sub> und MoO<sub>2</sub> isotype Phasen disproportionieren. Innerhalb des Mischoxides liegen somit zwei aktive Domänen vor. Die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure wird durch die (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-Phase in Domäne I katalysiert, während die totale Oxidation in Domäne II an Oxiden des MoO<sub>3</sub>-Typs abläuft. Die Selektivität des Mo/V/W-Mischoxides wird somit maßgeblich durch die Aktivierungsbedingungen beeinflusst <sup>[7, 137]</sup>.

Die Übertragung des Sauerstoffatoms vom Katalysator auf den Reaktanten erfolgt durch den Wechsel zwischen ecken- und kantenverknüpften Metall-Sauerstoff-Oktaedern („Drehtürmechanismus“, siehe Abbildung 3-14). Die hohe Asymmetrie innerhalb der Festkörperstruktur begünstigt einen solchen Wechsel und wirkt der Ausbildung von inaktiven Scherebenen entgegen.



**Abbildung 3-14:** Sauerstoffabgabe aus dem Katalysatorbulk nach dem "Drehtürmechanismus".

MESTL et al. führen die hohe Selektivität der  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase auf die optimale Bindungsstärke der Metall-Sauerstoffbindung zurück. Ein Vergleich des  $\text{MoO}_3$ -Typs und der des  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Typs mittels *ex situ* und *in situ* Raman-Spektroskopie gibt Aufschluss über die Stärke der Metallsauerstoffbindung. So weist die isotype  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase Ramansignale auf, die intermediären Bindungslängen zugeordnet werden können <sup>[138-139]</sup>. Die Selektivität wird durch eine gemäßigte Basizität in Kombination mit intermediär stark gebundenen Sauerstoffatomen begründet <sup>[7]</sup>.

### Mo/V/W-Mischoxide unter Reaktionsbedingungen – Dynamik des Bulksauerstoffes

Detaillierte Untersuchungen der Katalysatoroberfläche und des -bulks zeigen, dass sich die jeweiligen Zusammensetzungen voneinander unterscheiden <sup>[7]</sup>. Es wird daher angenommen, dass sich der aktive Katalysator mit Hilfe eines *core-shell*-Modells beschreiben lässt. Dabei werden der Katalysatoroberfläche (*shell* engl.: Schale) und dem Katalysatorbulk unterschiedliche Funktionen zugordnet (*core*, engl.: Kern). Bei der Katalysatoroberfläche handelt es sich vermutlich um eine stark reduzierte Form des  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Typs, die eine hohe Anzahl an aktiven Zentren zur Verfügung stellt und gleichzeitig eine schnelle Oberflächensauerstoffdiffusion zulässt. Die genaue Struktur der aktiven Katalysatoroberfläche ist unbekannt. Sicher ist jedoch, dass die Struktur gemäß der fundamentalen Prinzipien der heterogegenkatalysierten selektiven Oxidation nach GRASELLI <sup>[99]</sup> in engem Kontakt mit dem Katalysatorbulk steht und die Kristallstruktur der Oberfläche ähnliche Gitterkonstanten, wie des Bulks, aufweisen muss. Der Katalysatorbulk besteht überwiegend aus Oxiden des  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Typs und agiert als Elektronen-Akzeptor-Reservoir für die ablaufende Redox-Reaktion. Diese Funktion setzt eine hohe Mobilität des Bulksauerstoffes voraus, welche durch transients Experimente unter prozessrelevanten Bedingungen nachgewiesen wurde <sup>[15-20, 22-26, 140-141]</sup>.

---

Im Zuge dieser Experimente konnten erste Hinweise auf die Beteiligung und den Einfluss des Bulks auf das Selektivitätsverhalten des Katalysators für die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure gewonnen werden. So wurde u.a. durch den Einsatz von Pulsreduktion eine Änderung des Selektivitätsverhaltens in Abhängigkeit des Reduktionsgrades des Katalysators nachgewiesen werden <sup>[15-16, 18, 24]</sup>.

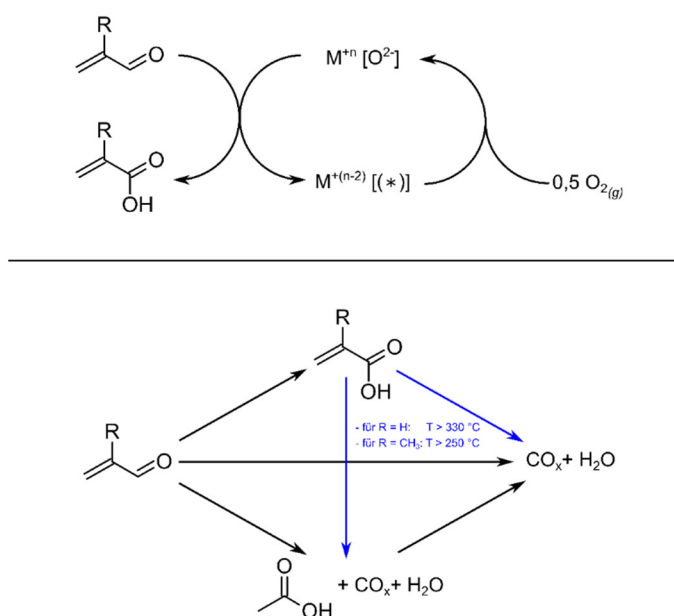
Die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure verläuft bei niedrigeren Reduktionsgraden selektiver. Des Weiteren wurde in zyklischen temperaturprogrammierten Reaktionen eine Aktivitäts-hysterese beobachtet, die auf die Mobilität des Bulksauerstoffes zurückzuführen ist <sup>[19, 23]</sup>. Allgemein bildet die offene und flexible Struktur des Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-Typs eine gute Grundlage für die Mobilität von Gittersauerstoff <sup>[7]</sup>. Für den Sauerstofftransport durch den Katalysatorbulk existieren verschieden mechanistische Konzepte. Eine Möglichkeit besteht durch den Wechsel von ecken- zu kantenverknüpften Metall-Sauerstoffoktaedern <sup>[7, 113, 136, 142]</sup>, während OHLER et al. nach Vorbild der Lochleitung in einem halbleitenden Material, einen *hopping* Mechanismus postulieren <sup>[143]</sup>. Die Beweglichkeit des Bulksauerstoffes ist abhängig von der Anzahl der Sauerstoffleerstellen im Katalysatorbulk <sup>[99-100, 103, 144-146]</sup>.

Die Ergebnisse der transienten Experimente geben den Anstoß zu einer orts aufgelösten Untersuchung des Katalysatorbetts unter prozessrelevanten Bedingungen.

### 3.3.4 Mechanistische Konzepte

#### Globale Reaktionsnetze der selektiven Oxidation $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde

Die selektive Oxidation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde an einem Mo/V/W-Mischoxid zu den jeweiligen korrespondierenden Säuren erfolgt nach dem MARS-VAN-KREVELEN Mechanismus <sup>[147]</sup>. Der Aldehyd adsorbiert auf der Oberfläche des Katalysators und wird durch den Einbau von nukleophilen Gittersauerstoff aus dem Katalysator zur Säure oxidiert. Die gebildete Säure desorbiert von der Katalysatoroberfläche und hinterlässt ein reduziertes aktives Zentrum. Der Katalysezyklus wird durch Reoxidation des reduzierten aktiven Zentrums mit Gasphasensauerstoff geschlossen (siehe Abbildung 3-15). Die Reduktion und Oxidation des Katalysators können räumlich und zeitlich voneinander getrennt erfolgen.



**Abbildung 3-15:** Oben: Selektive Oxidation nach dem Mars-van-Krevelen Mechanismus ( $R = H$  oder  $CH_3$ ,  $(*)$  = Sauerstoffleerstelle,  $M$  = Metallzentrum) <sup>[147]</sup>. Unten: Reaktionsnetz der selektiven Oxidation von (Meth-)acrolein ( $R = H$  oder  $CH_3$ ). Die Reaktionsprodukte  $CO_2$  und  $CO$  werden in der Abbildung als  $CO_x$  zusammengefasst.

Neben dem erwähnten nukleophilen Gittersauerstoff, können sich unter Reaktionsbedingungen weitere elektrophile Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche, wie bspw.  $O_{ads}$ ,  $O$ ,  $O_2^-$  und  $O_3^-$  befinden <sup>[100]</sup>. Die elektrophilen Sauerstoffspezies werden mit der Bildung von Totaloxidaionsprodukten in Verbindung gebracht.

Diese tritt bei der selektiven Oxidation von Acrolein bei Temperaturen als Parallelreaktion durch Umsetzung von Acrolein und über  $330\text{ }^\circ\text{C}$  als Folgereaktion durch Umsetzung von Acrylsäure auf <sup>[26]</sup>. Weiterhin reagiert Acrylsäure in einer weiteren Folgeoxidation zu Essigsäure,  $CO_2$ ,  $CO$  und Wasser. Methacrylsäure wird dagegen bereits ab einer Temperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  durch Totaloxidation umgesetzt <sup>[26]</sup>.

---

Die Umsetzung von Methacrylsäure durch das Mo/V/W-Mischoxid hat eine intrinsisch niedrigere Selektivität der selektiven Oxidation zur Folge. Des Weiteren können Acrolein und Methacrolein in einer Nebenreaktion zu Essigsäure, CO<sub>2</sub>, CO und Wasser reagieren (siehe Abbildung 3-15). Der MARS-VAN-KREVELEN-Mechanismus stellt eine globale Beschreibung der ablaufenden Prozesse im Katalysezyklus dar, erklärt jedoch nicht die einzelnen Elementarschritte.

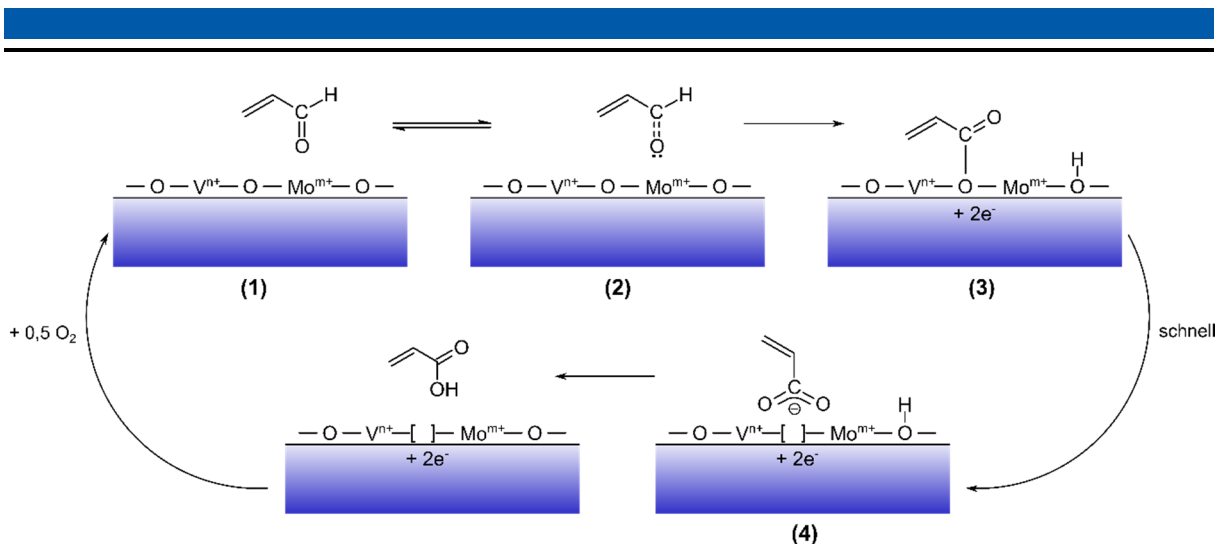
### **Detaillierte und erweiterte mechanistische Konzepte der selektiven Oxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden**

Einen weitaus detaillierteren Einblick über die ablaufenden Prozesse während der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure gibt ANDRUSHKEVICH auf Basis IR-spektroskopischer Methoden für geträgerte Mo/V-Oxide <sup>[104]</sup>.

Im ersten Schritt des Katalysezyklus kommt es durch die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares der Carbonylgruppe und einem Molybdänkation zu einer Polarisierung der C-H-Bindung der Aldehydfunktion ((1) → (2)). Die Carbonylgruppe wird deprotoniert und durch den Angriff eines nukleophilen Oberflächensauerstoffes koordinativ an die Katalysatoroberfläche gebunden (3). Das Proton wird auf ein benachbartes Metallzentrum übertragen. Anschließend reagiert das oberflächengebundene Intermediat durch Übertragung eines Gittersauerstoffes zu einem Acrylatkomplex (4). Der Acrylatkomplex kann durch Übertragung eines Protons zu Acrylsäure reagieren oder durch einen C-C Bindungsbruch und durch weitere Folgereaktionen total oxidiert werden.

Der Reaktionsweg ist laut POPOVA et al. abhängig von der Oxidationsstufe des Vanadiums <sup>[148]</sup>. So ist die Acrylatzwischenstufe an V(IV) schwächer gebunden als an V(V) und kann leichter desorbieren, während an V(V) stärkere Wechselwirkungen zu einer starken Bindung und Totaloxidation führen. ANDRUSHKEVICH sieht in der Desorption der Acrylsäure den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der selektiven Oxidation von Acrolein.

Der postulierte Mechanismus von ANDRUSHKEVICH gibt zwar einen Einblick über mögliche Oberflächenspezies und Reaktionsabläufe vermag aber nicht weiterführende experimentelle Beobachtungen, wie den positiven Wirkung von Wasser auf die Aktivität des Mischoxiddkatalysators <sup>[23, 25, 149-156]</sup> oder den Einfluss von Bulksauerstoff auf das Selektivitätsverhalten <sup>[15-20, 22-26, 140-141]</sup> zu beschreiben. Der Mechanismus nach ANDRUSHKEVICH bildet die Grundlage für weitere mechanistische Untersuchungen.



**Abbildung 3-16:** Selektive Oxidation von Acrolein an geträgerten Mo/V-Oxiden nach ANDRUSHKEVICH <sup>[104]</sup>.

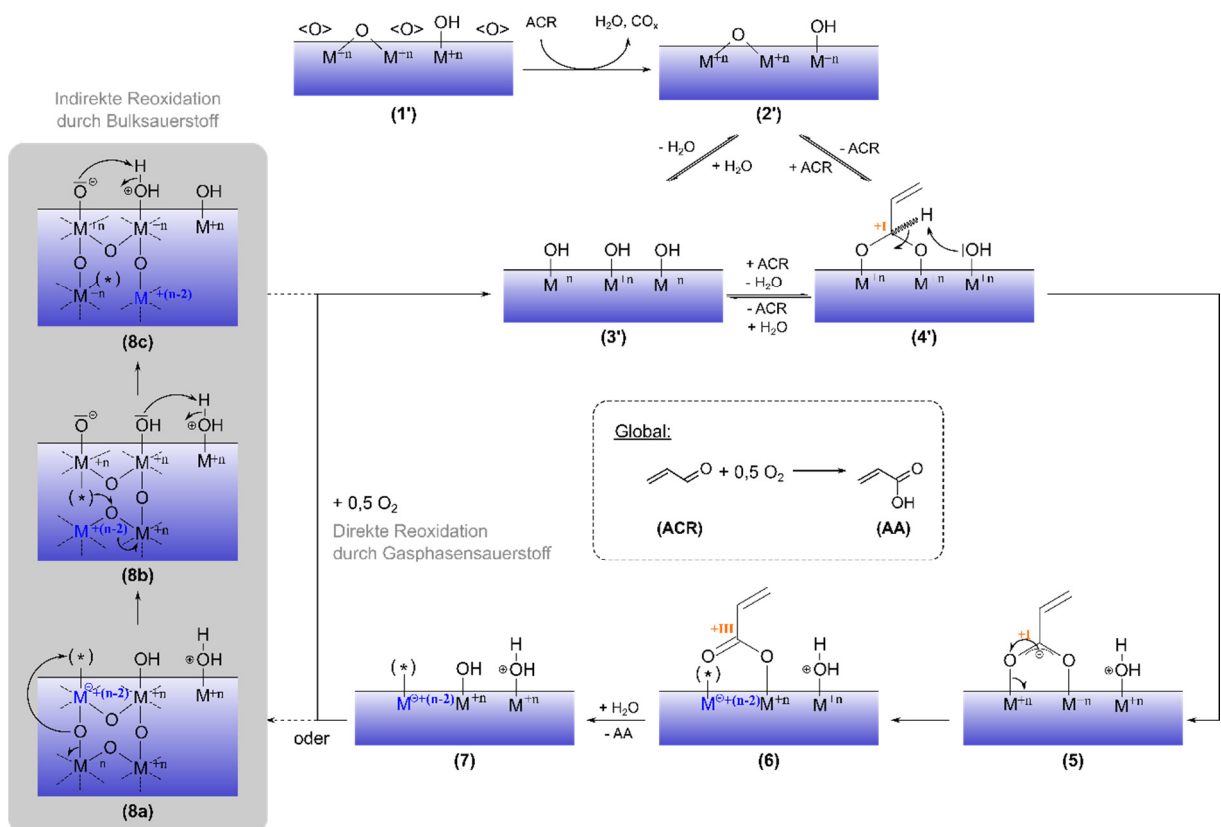
VOGEL et al. <sup>[98]</sup> postulieren auf Basis transienter Methoden einen detaillierten Reaktionsmechanismus zur selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure (siehe Abbildung 3-17). In diesem Mechanismus werden die zentralen Aussagen aus den Arbeiten von KAMPE und ENDRES mit weiteren Arbeiten aus der Forschungsgruppe VOGEL zu einem mechanistischen Gesamtbild kombiniert <sup>[21-22, 29, 155-159]</sup>.

Die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure setzt einen partiell reduzierten Mischoxidkatalysator voraus ((1') → (2')) <sup>[30-31]</sup>. In der Regel durchläuft der Mo/V/W-Katalysator zu Beginn der Reaktion eine Reihe von Restrukturierungsprozessen, die eine Selektivierungsphase mit sich bringt <sup>[30-31]</sup>. Innerhalb dieser Phase nimmt die Selektivität bezüglich der Acrylsäure zu. Inwieweit das zu Beginn unselektive Verhalten auf Sauerstoffspezies oder dem Reduktionsgrad des Katalysators zurückzuführen ist, ist nicht genau bekannt. Es gilt als gesichert, dass für die selektive Oxidation von Acrolein ein partiell reduzierter Katalysator benötigt wird. In Anwesenheit von Wasser kommt es auf der Katalysatoroberfläche zur Ausbildung von Hydroxylgruppen, die als Ankerpunkt für die reversible Adsorption von Acrolein fungieren (3'). Acrolein adsorbiert auf der Oberfläche unter Ausbildung eines Oberflächenacetals ((3') → (4')). Dieser Schritt kann ebenfalls direkt durch Adsorption an einem verbrückenden Sauerstoff zwischen zwei Metallzentren geschehen ((2') → (4')). Im nachfolgenden Schritt wird die C-H-Bindung der Aldehydgruppe durch Abstraktion des Protons an einem benachbarten Zentrum gebrochen ((4') → (5)). Das Oberflächenacetal reagiert in einer Redoxreaktion zu einem Oberflächenacrylat ((5) → (6)), dabei kommt es zur Reduktion des Katalysators und Ausbildung einer Sauerstofflücke. Der Acrylatkomplex wird durch Wasser aus der Gasphase von der Katalysatoroberfläche verdrängt und desorbiert in Form von Acrylsäure ((6) → (7)). Der Zyklus wird durch die Reoxidation der Sauerstofflücke geschlossen. Die Reoxidation kann zum einen direkt durch Gasphasensauerstoff ((7) → (3)) und zum anderen indirekt durch die Diffusion von Bultsauerstoff erfolgen ((8a-c) → (3)) <sup>[19]</sup>.



Für die Bulkdiffusion wird ein *hopping*-Mechanismus zu Grunde gelegt, wie er von OHLER et al. für das Redox-Verhalten von  $\text{SiO}_2/\text{MoO}_x$ -Systemen postuliert wird [143].

Weiterhin konnten VOGEL et al. unter Verwendung von volldeuterten Acrolein (Acrolein- $\text{D}_4$ ) zeigen, dass der C-H-Bindungsbruch des Oberflächenacetals geschwindigkeitsbestimmend für die selektive Oxidation von Acrolein unter prozessrelevanten Bedingungen ist. Die Adsorptionsvorgänge bleiben dagegen unbeeinflusst [160]. Oberhalb einer Temperatur von 300 °C wird u.a. von TICHY und AL'KAEVA ein Mechanismuswechsel, der zu einer Verlagerung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes führt, beobachtet. Unter diesen Bedingungen wird die Reoxidation der Sauerstoffleerstellen durch Gasphasensauerstoff als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Die Beobachtung wird durch eine zunehmende Mobilität des Bulksauerstoffes mit steigender Temperatur begründet [161].



**Abbildung 3-17:** Erweiterter Mechanismus der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einem Mo/V/W-Mischoxid nach VOGEL et al. [98]. Zentrale Spezies ist ein Oberflächenacetal (**4'**), dass durch eine Redoxreaktion in ein Oberflächenacrylat umgewandelt wird (M: Mo or V, n: Oxidationsstufe,  $\text{<O>}$ : Unselektive Sauerstoffspezies oder niedriger Oberflächenreduktionsgrad,  $\text{(*)}$ : Sauerstoffleerstelle).



## Detaillierte mechanistische Konzepte der selektiven Oxidation von Methacrolein an Mo/V/W Mischoxiden

Die selektive Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden verläuft formal nach demselben Mechanismus wie die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure (siehe Abbildung 3-17). MENNING konnte in SSITKA-Experimenten durch den Austausch von Sauerstoff und Wasser gegen  $^{18}\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ein Oberflächenacetal als Intermediat nachweisen [28]. Des Weiteren wurden in transienten Experimenten durch HEID und MENNING gleiche Beobachtungen bezüglich des Einflusses des Reduktionsgrades auf das Selektivitätsverhalten und des positiven Einflusses von Wasser auf die selektive Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure gemacht [26, 28].

Der wesentliche Unterschied zwischen der selektiven Oxidation, bei sonst gleichen Bedingungen, liegt in der Umsatzrate. Die Umsatzrate von Acrolein ist um ein Vielfaches höher, als die von Methacrolein [30-31]. BÖHNKE sieht als mögliche Ursache unterschiedliche Fenster von Reduktionsgraden, in denen die jeweilige Umsetzung des Aldehyden zur korrespondierenden Säure ablaufen.

Die Umsetzung von Methacrolein erfolgt demzufolge bei deutlich niedrigeren Reduktionsgraden, die wiederum eine geringere Anzahl an aktiven und selektiven Sauerstoffen mit sich bringen. Die stark reduzierte Oberfläche zeichnet sich durch eine höhere Aktivierungsenergie aus, die sich in der geringeren Umsatzrate widerspiegelt. BÖHNKES Annahmen werden durch MENNING in Co-Dosierungsexperimente von Acrolein und Methacrolein bestätigt. Hier konnte durch die Anwesenheit von Acrolein bei der Umsetzung von Methacrolein eine gesteigerte Selektivität zu Methacrylsäure beobachtet werden. MENNING führt diese Beobachtung auf eine stärker reduzierte Oberfläche durch Acrolein zurück. Als weitere Ursachen werden die verstärkte Verkokung der Katalysatoroberfläche bei der Umsetzung von Methacrolein und die niedrigere Sauerstoffaktivierung genannt. Die vermehrte Bildung von Cokeablagerungen führt zu einer Blockierung aktiver Zentren und damit zu einer weiteren Verminderung der Umsatzrate. HEID belegte diese Annahme u.a. durch XPS Messungen von Ausbauproben [26]. Dabei wiesen die Oberflächen der Ausbauproben der Methacroleinoxidation einen deutlich höheren Kohlenstoffanteil, als die Ausbauproben der Acroleinoxidation auf. Die vermehrte Cokebildung wird auf eine stärkere Adsorption von Methacrylsäure auf der Oberfläche zurückgeführt. Weiterhin legen DRIFT-spektroskopische Untersuchungen von KRAUß nahe, dass Methacrolein nicht in der Lage ist den Gittersauerstoff des Katalysators ausreichend zu aktivieren [162]. BÖHNKE begründet diese Beobachtung durch die Adsorbatstruktur von adsorbierten Methacrolein. Dieses kann im Vergleich zu Acrolein, aufgrund seiner zusätzlichen Methylgruppe, nicht planar auf der Oberfläche adsorbieren.

---

Die Adsorbatstruktur wirkt sich BÖHNKE zufolge negativ auf die Bulkstruktur des Katalysators aus und mindert die Diffusionsrate des Bulksauerstoffes.

HEID zeigte in CPR-Pulsexperimenten, dass Acrolein und Methacrolein ähnliche Mengen an Katalysatorsauerstoff ausbauen <sup>[26]</sup>. Folglich sind die mechanistischen Unterschiede zwischen Acrolein und Methacrolein auf eine verstärkte Adsorption von Methacrolein und Methacrylsäure zurückzuführen und der damit verbundenen vermehrten Bildung von Cokedepositen. Zusammengefasst hat die Wechselwirkung zwischen Methacrolein und Mischoxid eine geringere Selektivität für die selektive Oxidation zur Folge. Diese Einflüsse wurden bisher getrennt voneinander unter variierenden Bedingungen untersucht. Die Raman-Spektroskopie bietet aufgrund ihrer Sensitivität bezüglich Coke und Metallsauerstoffschwingungen die Möglichkeit das Zusammenspiel beider Phänomene unter prozessrelevanten Bedingungen zu untersuchen.

## 4 Experimentelles

In diesem Abschnitt werden die näheren Details zum Aufbau der verwendeten *operando* Apparatur vorgestellt. Weiterhin wird eine Vorgehensweise zur Identifizierung von redox-sensitiven Raman-Signalen vorgestellt. Anschließend werden die Details der durchgeführten Experimente beschrieben und die Grundlagen der Auswertung erläutert. Vor diesem Hintergrund wird die Herstellung und Charakterisierung der untersuchten Katalysatorsysteme beschrieben.

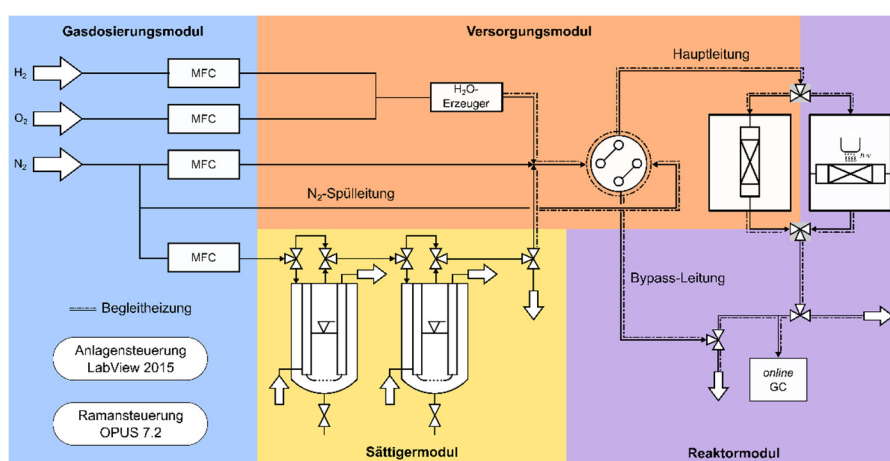
### 4.1 Aufbau *in situ* / *operando* Apparatur mit Raman-Mikroskop

#### 4.1.1 Grundlegender Aufbau und Betriebsweise

Der verwendete *in situ* / *operando* Versuchsaufbau unterteilt sich in vier Abschnitte (siehe Abbildung 4-1):

- Gasdosierungsmodul
- Sättigermodule
- Versorgungsmodul mit Rohrreaktor
- Reaktormodul mit Raman-Mikroskop, *operando* Messzelle und Gaschromatographen

Die Anlage ist für Messungen im stationären Betrieb ausgelegt. Das Herzstück der Anlage ist das Reaktormodul mit Raman-Mikroskop und *online* Gaschromatographen. Daneben verfügt die Anlage über einen zusätzlichen Rohrreaktor im Versorgungsmodul, der für Aktivitätsmessungen verwendet werden kann.

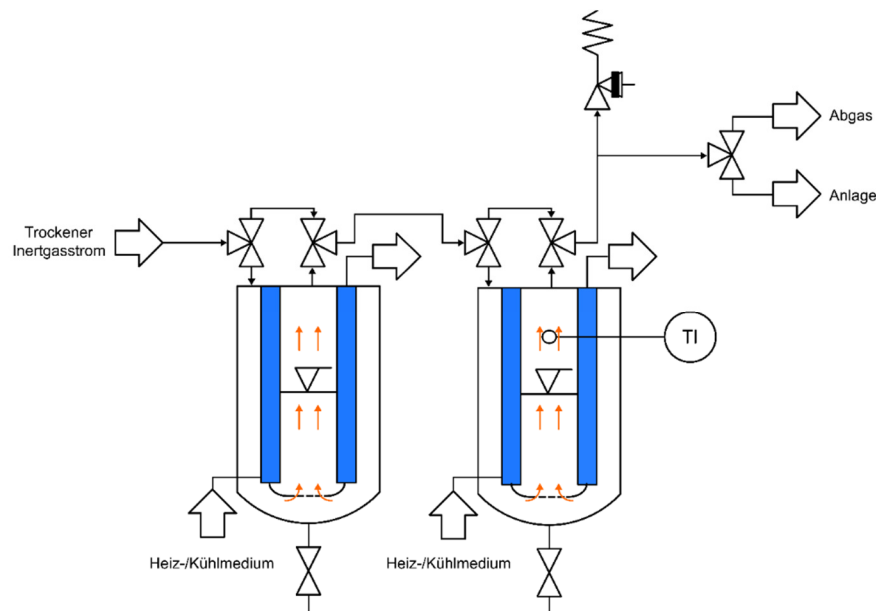


**Abbildung 4-1:** Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur. Ein detailliertes Fließbild der Anlage ist dem Anhang beigelegt (siehe Anhang 9.1.1).

Das Gasdosierungsmodul dient zur Bereitstellung der benötigten Prozessgase Wasserstoff, Sauerstoff und des Inertgases Stickstoff.

Die Prozessgase werden unter Verwendung von Massflowcontrollern (Hertseller: *Bronkhorst*, Modell: *EL-Flow*) dosiert und in das Versorgungsmodul geleitet.

Die Dosierung der flüssigen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde Acrolein und Methacrolein erfolgt durch ein zweistufiges Sättigerpaar. Dieses besteht aus zwei voneinander unabhängig temperierbaren Glassättigern <sup>[128, 157]</sup> und ermöglicht die Dosierung von flüssigen Komponenten in einem Temperaturbereich von  $-25\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$ . Innerhalb eines Sättigerpaares befindet sich die flüssige Komponente oberhalb einer Glasfritte und wird mit Inertgas aus dem Gasversorgungsmodul durchströmt (siehe Abbildung 4-2). Die Sättigung des Inertgasstromes erfolgt in Abhängigkeit des Volumenstromes und der Temperatur. Die Betriebsparameter der Sättigerpaare können dem Anhang entnommen werden (siehe Anhang 9.1.3).



**Abbildung 4-2:** Schematische Darstellung der Funktionsweise des Sättigerpaares im stationären Betrieb. Die Pfeile deuten die Flussrichtung des Inertgasstromes an.

Das Versorgungsmodul dient zur Vereinigung und Verteilung des Reaktionsfeeds. Innerhalb des Versorgungsmoduls befindet sich ein Wassererzeuger, bei dem die Prozessgase Wasserstoff und Sauerstoff bei Bedarf in einer kontrollierten Knallgasreaktion an einem Platinkatalysator zu Wasser umgesetzt werden. Der Wassererzeuger ermöglicht die gezielte Dosierung von Wasser in großen und kleinen Mengen. Die Anwesenheit von Wasser im Feedgas wirkt sich positiv auf die selektive Oxidation der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde aus <sup>[23, 25, 149-156]</sup>. Die Durchführung der kontrollierten Knallgasreaktion erfolgt bei einer Temperatur von  $280\text{ °C}$  an einem auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geträgerten Platinkatalysator.

---

Um ein Auskondensieren der flüssigen Komponenten Wasser, Acrolein und Methacrolein zu vermeiden, sind sämtliche Rohrleitungen innerhalb des Versorgungsmodules auf 170 °C beheizt.

Der beladene Gasstrom aus dem Sättigermodul wird im Versorgungsmodul mit den restlichen Reaktionsfeedkomponenten vereinigt. Das Feedgas wird über die Hauptleitung durch ein druckluftgesteuertes Vier-Wege-Ventil (Hersteller: *Vici Valco Instruments*) zur Analyse über eine Bypassleitung in den *online* Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor oder in das Reaktormodul geleitet.

Entsprechend der eingesetzten Reaktoren und Analytikmethoden verfügt die Versuchsanlage über vier Betriebsweisen:

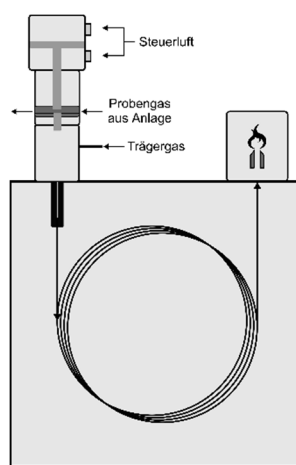
- **Aktivitätsmessung:** Die Untersuchung des Katalysators erfolgt durch eine Aktivitätsmessung. Das Katalysatorbett wird dabei nicht spektroskopisch untersucht.
- ***In situ* Messung:** Die spektroskopische Untersuchung wird ohne eine Aktivitätsmessung durchgeführt. Die Untersuchung des Katalysatorbetts erfolgt an einem repräsentativen Punkt in der Mitte der Katalysatorschüttung.
- ***Operando* Messung:** Die spektroskopische Untersuchung erfolgt in Kombination mit einer Aktivitätsmessung. Die Untersuchung des Katalysatorbetts erfolgt an einem repräsentativen Punkt in der Mitte der Katalysatorschüttung.
- ***In situ* mapping unter *operando* Bedingungen:** Die spektroskopische Untersuchung wird in Kombination mit einer Aktivitätsmessung durchgeführt. Die Untersuchung des Katalysatorbetts erfolgt dabei nach einem vorgegebenen Messgitter. Die Aktivitätsmessung kann aufgrund des Versuchsaufbaus nicht orts aufgelöst erfolgen. Die durchgeführten orts aufgelösten Messungen entsprechen aus diesem Grund nicht der Definition einer *operando* Untersuchung (vergleiche Kapitel 3.1.2). Der Versuchsaufbau stellt die Einhaltung von *operando* Bedingungen durch Einsatz einer *operando* Messzelle sicher.

#### 4.1.2 **Online Analytik**

Die Analyse der organischen Komponenten des Feedstroms und des Reaktorabgases erfolgt unter Verwendung eines *online* Gaschromatographen (Hersteller: *Dani*, Baureihe: Typ *Monocolumn*) mit Flammenionisationsdetektor. Für die Probennahme wird ein beheiztes Flüssigdosierventil (Typ: *PGC 102*, Hersteller: *Siemens*) verwendet (siehe Abbildung 4-3). Der Probenraum des Ventils wird in der Spülstellung kontinuierlich mit Probengas durchspült.

Durch Aussenden eines Start-Signals über die Automatisierungssoftware *LabView 2015* (Entwickler: *National Instruments*) wird der Ventilstößel pneumatisch in den Verdampferraum bewegt und das Probengas durch einen Stickstoffstrom in die Trennsäule gespült.

Für die Auftrennung des Stoffgemischs wird eine Kapillar-Trennsäule (Typ: *FS-FFAP-CB-0.5*, Hersteller: *CS-Chromatographie*) verwendet. Die Analyse des aufgetrennten Stoffgemisches erfolgt durch Verbrennung in einem Flammenionisationsdetektor. Die Aufzeichnung der Signale wird durch einen Analog-Digital-Wandler (Typ: *Colibrick A/D Converter*, Hersteller: *Data Apex*) realisiert, der über eine USB-Schnittstelle mit dem Anlagenrechner verbunden ist. Für die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme wird die Software *Clairity* (v.8.0.0.125, Entwickler: *Aligent*) verwendet. Nähere Informationen bezüglich des *online* Gaschromatographen, wie Ofenprogramm, Kalibrierung, Betriebs- und Säulenparameter können dem Anhang entnommen werden (siehe Anhang 9.1.4).



**Abbildung 4-3:** Schematische Darstellung des *online* Gaschromatographen zur Analyse des Abgasstroms.

#### 4.1.3 Steuerung und Regelung der Versuchsanlage

Die Steuerung und Regelung der Versuchsanlage wird durch verschiedene Hardware- und Softwarekomponenten realisiert. Die Regelung der Massflowcontroller erfolgt über ein Flow-Bus-Interface. Die Magnetventile (*Bürkert*, Nr. 00134103), das Vier-Wegeventil, die Begleit- und Reaktorheizungen werden über ein BUS-System der Firma *Beckhoff* unter Verwendung der Software *TwinCat2* angesteuert. Die Regelung der genannten Komponenten erfolgt durch die Automatisierungssoftware *LabView 2015* der Firma *National Instruments*. Nähere Informationen zu den Betriebsparametern können dem Anhang entnommen werden (siehe Anhang 9.1.2).

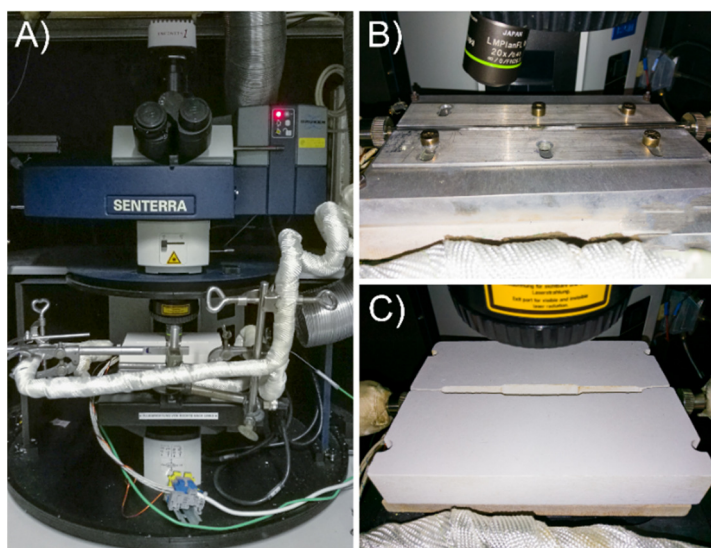
#### 4.1.4 Reaktormodul mit Raman-Mikroskop

Das Herzstück des Reaktormoduls ist ein konfokales Raman-Mikroskop mit CCD-Detektor (Hersteller: *Bruker*, Baureihe *Senterra*). Das Mikroskop verfügt über einen motorisierten XYZ-Probentisch mit einer temperaturprogrammierbaren Reaktormesszelle (siehe Abbildung 4-4) für *in situ* und *operando* Raman-Spektroskopie an Katalysatorsystemen.

Die Verwendung eines Raman-Mikroskops mit motorisierten XYZ-Probentisch ermöglicht die orts aufgelöste Untersuchung eines Katalysatorbetts. Für die spektroskopische Untersuchung stehen drei verschiedene Laserquellen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen zur Verfügung ( $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 633 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 785 \text{ nm}$ ). Das Laserlicht kann zur Anregung der Probe mit einem Objektiv auf die Probe fokussiert werden. Die Kühlung des Objektivs erfolgt durch Konvektion. Das Streulicht wird durch das Objektiv gesammelt und zum Spektrographen geleitet (siehe Abbildung 3-7). Im Spektrographen wird das Streulicht an Beugungsgittern in seine spektralen Bestandteile aufgespalten und durch einen CCD-Detektor analysiert. Die Kühlung des geräteinternen Detektors wird durch ein Peltier-Element sichergestellt.

Im Messbetrieb wird die Abwärme des Reaktorblocks durch das Aufbringen einer zweiteiligen Keramikplatte (*Gossleral®-750-HT*) abgeschirmt. Zusätzlich wird die aufgeheizte Luft im Innern des Moduls ausgetauscht. Die Regelung der temperaturprogrammierbaren Messzelle erfolgt über die Automatisierungssoftware *Labview 2015*.

Die Steuerung des Raman-Mikroskops, des motorisierten XYZ-Probentischs und die Datenerfassung erfolgen über die Applikationssoftware *OPUS 7.2.139.1294* (Entwickler: *Bruker*). Hierfür wird ein separater Computer verwendet. Nähere technische Details zum Raman-Mikroskop können dem Anhang entnommen werden (siehe Anhang 9.1.5).



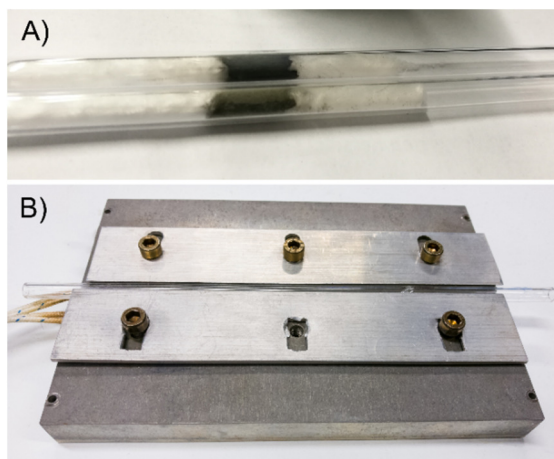
**Abbildung 4-4:** A) Raman-Mikroskop mit motorisierten XYZ-Probentisch, B) Reaktorblock, C) Messzelle mit Keramik-Hitzeschild.



#### 4.1.5 Operando Reaktor-Messzelle

Die selektive Oxidation  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren wird im industriellen Maßstab aufgrund der hohen Exothermie ( $\Delta_R H_{ACR} = -254,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_R H_{MAC} = -254,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) in Rohrbündelreaktoren betrieben. In einem Rohrbündelreaktor wird eine heterogen katalysierte Reaktion in mehreren parallel geschalteten Rohrreaktoren mit Katalysatorfestbett durchgeführt. Unter der Annahme, dass in jedem Rohrreaktor eines Rohrbündels die gleichen Reaktionsbedingungen herrschen, können reaktionstechnische Fragestellungen repräsentativ im Einzelrohrversuch erfolgen.

Um die Anforderungen des *operando* Konzepts zu erfüllen (siehe Kapitel 3.1.2), wird eine rohrförmige Reaktormesszelle ( $d_{\text{Rohr}} = 6,0 \text{ mm}$ ,  $s_{\text{Wand}} = 1,0 \text{ mm}$ ) verwendet. Der optische Zugang für das Raman-Mikroskop wird durch die Verwendung von Quarzglas als Reaktormaterial sichergestellt. Die rohrförmige Reaktormesszelle wird durch zwei Bleche im Heizblock befestigt (siehe Abbildung 4-5). Der zu untersuchende Katalysator wird zwischen zwei Quarzglaswollstopfen fixiert. Für die Temperaturregelung wird ein Thermoelement (TMH GmbH, Typ K,  $d = 1,5 \text{ mm}$ ) mit Einführspitze in die Katalysatorschüttung eingeführt. Das Thermoelement ist mit einem PID-Regler verbunden. Die Temperaturregelung erfolgt durch die Automatisierungssoftware *LabView 2015*.



**Abbildung 4-5:** A): Quarzglasrohrreaktor mit Katalysatorproben, B): Quarzglasrohrreaktor fixiert in Heizblock.

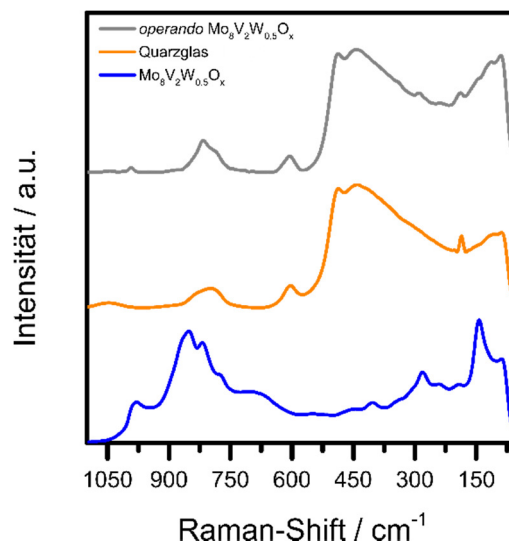


#### 4.1.6 Quarzglasproblematik

Die vorhandene *operando* Reaktorzelle aus Quarzglas bedarf einer Optimierung für die Untersuchung von Mo/V/W Mischoxiden. Der Grund für die Optimierung ist das Absorptionsverhalten der Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren. Allgemein weisen diese eine dunkel blaue bis violette Färbung auf (siehe Abbildung 4-6), die in einem hohen Absorptionskoeffizienten resultiert.

Die Mischoxidprobe absorbiert daher einen Großteil des gestreuten Raman-Lichts, aufgrund seiner optischen Eigenschaften. Das Absorptionsverhalten hat ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis zur Folge. Zusätzlich ist der Raman-Streuquerschnitt von Mo/V/W-Mischoxiden aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften intrinsisch niedrig <sup>[163-165]</sup>. Dies wirkt sich ebenfalls negativ auf das Signal zu Rausch-Verhältnis aus.

Quarzglas zeigt im Vergleich zu dem zu untersuchenden Zielsystem eine hohe Raman-Aktivität im auswertungsrelevanten Bereich von 1200 bis 50  $\text{cm}^{-1}$ . Dies führt unter Versuchsbedingungen zu einem starken Quarzglassignal im Wellenzahlenbereich unterhalb von 900  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 4-6). Der starke Einfluss von Quarzglas führt zu einer Überlagerung relevanter Signale und muss aus diesem Grund für weitergehende Untersuchungen von Mo/V/W-Mischoxiden ausgeschlossen werden. Dies kann durch einen Materialwechsel bewerkstelligt werden.



**Abbildung 4-6:** Quarzglasproblematik der *operando* Messzelle am Beispiel eines Mo/V/W-Mischoxides (Katalysator:  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ ; *operando* Bedingungen:  $T(\text{Reaktor}) = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ ;  $\lambda_{\text{Laser}} = 633\text{ nm}$ ).

---

## 4.2 Vorgehensweise zur Identifizierung redox-sensitiver Raman-Signale von Metalloxidkatalysatoren

Die orts aufgelöste Untersuchung des Reduktionsgrades eines Metalloxidkatalysators unter prozessrelevanten Bedingungen setzt die Identifizierung charakteristischer Raman-Signale, die im Zusammenhang mit dem Reduktionsgrad stehen, voraus. Zu diesem Zweck wurde eine Vorgehensweise entwickelt, die sich aus verschiedenen Teilexperimenten zusammensetzt und die eine zielgerichtete Identifizierung charakteristischer Raman-Signale ermöglicht.

### Voruntersuchung – Verhalten in reduktiver / oxidativer Atmosphäre

Im ersten Schritt der Methode wird das Verhalten des Katalysators in oxidativer und reduktiver Atmosphäre untersucht. Zu diesem Zweck werden isotherme Experimente mit reduzierender oder oxidierender Atmosphäre unter prozessrelevanten Bedingungen durchgeführt (siehe Abbildung 4-7 A)). Dabei können durch die Änderung der Raman-Signale in Abhängigkeit der chemischen Umgebung charakteristische redox-sensitive Signale identifiziert werden

### Verifizierung I – Verhalten bei zyklischer Fahrweise

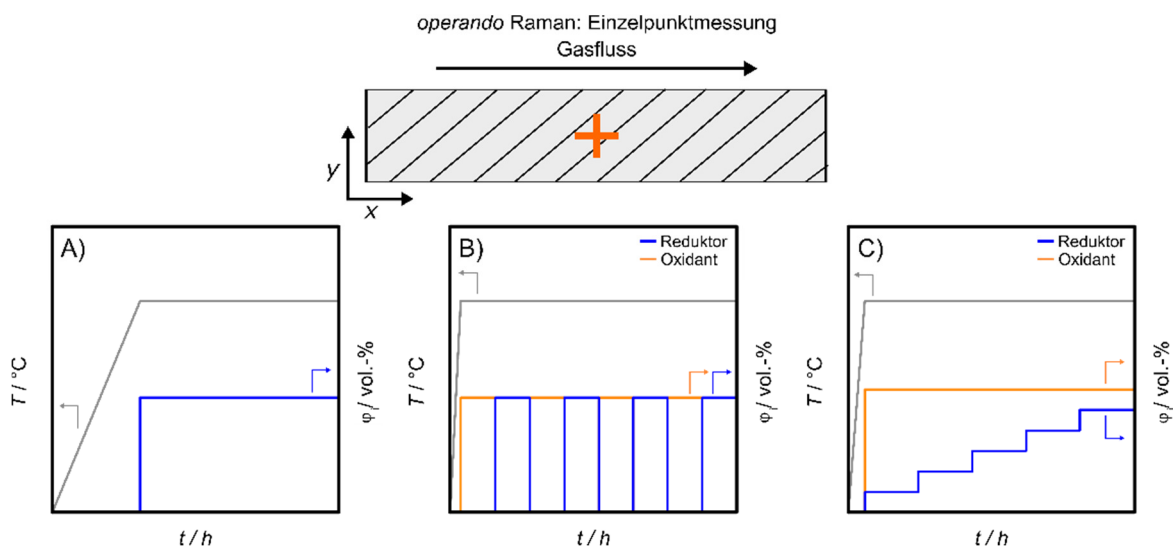
Im folgenden Schritt werden die zuvor untersuchten Änderungen im Katalysator auf Reversibilität überprüft. Der Ausbau und die Aufnahme von Katalysatorsauerstoff verlaufen in einem idealen Mischoxidsystem reversibel. Die Katalysatorstruktur bleibt dabei erhalten und der Katalysator verhält sich redox-stabil <sup>[99]</sup>. Dabei wird in Anlehnung an SCHILLING et al. <sup>[89]</sup> unter isothermen Bedingungen in definierten Zeitintervallen zwischen reduzierender und oxidierender Atmosphäre dynamisch gewechselt (siehe Abbildung 4-7 B)).

### Verifizierung II – Sauerstoffdynamik in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Metalloxidkatalysatoren weisen eine hohe Sauerstoffdynamik im Festkörper auf <sup>[15-19, 24, 89, 140-141, 143, 146, 166-167]</sup>. Diese Dynamik spiegelt sich in der Beteiligung von Bulksauerstoff am Reaktionsmechanismus wieder. Dabei wird in Folge der Reduktion der Katalysatoroberfläche durch Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk zur Oberfläche transportiert. Die Beteiligung des Katalysatorbulks wirkt sich auf den Reaktionsmechanismus aus.

Vor diesem Hintergrund wird im abschließenden Schritt der Methode die Abhängigkeit der Katalysatorsauerstoffdynamik vom Sauerstoffpartialdruck der Reaktionsatmosphäre untersucht (siehe Abbildung 4-7 C)). Weiterhin soll durch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks, die lokale Änderung der Reaktionsbedingungen entlang des Katalysatorbetts nachgestellt werden.

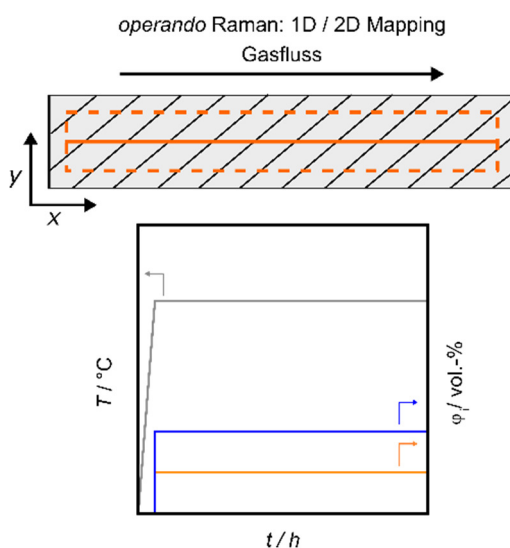
Die Daten aus den stationär durchgeführten Messungen bilden die Grundlage zur Interpretation der chemischen Kartierung.



**Abbildung 4-7:** Übersicht der allgemeinen Versuchsbedingungen zur Identifizierung und Verifizierung charakteristische Raman-Signale zur Untersuchung des Reduktionsgrads. Die spektroskopische Untersuchung erfolgt an einer repräsentativen Stelle des Katalysatorbettes (A): Voruntersuchung, B): Verifizierung I, C) Verifizierung II).

### *In situ* mapping unter *operando* Bedingungen

Nach Abschluss der Voruntersuchung und Verifizierung der charakteristischen Raman-Signale folgt die ortsausgelöste Untersuchung unter prozessrelevanten Bedingungen. Dabei wird eine chemische Kartierung auf Basis der identifizierten redox-sensitiven Raman-Signale unter stationären Bedingungen durchgeführt (siehe Abbildung 4-8). Die Untersuchung des Reduktionsgrades in Abhängigkeit des Ortes gibt einen detaillierten Einblick über das Verhalten des Katalysators im chemischen Reaktor.



**Abbildung 4-8:** Allgemeine Versuchsbedingungen *operando* Mapping.

## 4.3 Durchführung - Optimierung *operando* Messzelle

### 4.3.1 Materialtest

#### Sichtfenster

Im Rahmen des Materialtests wurden verschiedene Proben geeigneter Sichtfenstermaterialien mittels Raman-Spektroskopie auf Raman-Aktivität untersucht. Hier wurde die Materialprobe auf dem Probentisch fixiert und die Oberfläche des Materials fokussiert. Anschließend wurde ein Raman-Spektrum der Probe aufgenommen. Die verwendeten Versuchsparameter können Tabelle 4-1 entnommen werden.

**Tabelle 4-1:** Versuchsparameter Raman-Mikroskop für die Untersuchung der Raman-Aktivität verschiedener optisch transparenter Materialien.

Parameter	
$\lambda_{\text{Laser}}$ / nm	633
Leistung / mW	0,35
Objektiv	20-fach (WD = 12 mm; NA = 0,4)
Apertur / $\mu\text{m}$	50 x 1000
Gitter / Linien $\text{mm}^{-1}$	400
Spektrale Auflösung / $\text{cm}^{-1}$	15
Integrationszeit / s	15
Anzahl CoAdditionen	60

#### Leerrohrmessung

Für den Bau der Zelle wird ein Material benötigt, das sich unter den herrschenden Reaktionsbedingungen inert verhält. Aus diesem Grund wird die Materialauswahl durch Leerrohrmessungen verifiziert.

Zu diesem Zweck wurde eine Reaktionsgasmischung (Zusammensetzung siehe Tabelle 4-2) bei verschiedenen Temperaturen (siehe Abbildung 4-9) in den Reaktor gegeben.

Die Untersuchung des Reaktorabgases erfolgte durch den *online* Gaschromatographen in einem Zeitintervall von 30 min. Die Leerrohrmessungen wurden bei folgenden Temperaturen durchgeführt: 150, 170, 330, 370, 400 °C. Für die Untersuchung wurde ein Rohrreaktor aus Quarzglas und Edelstahl (X6CrNiMoTi17-12-2) verwendet. Die Leerrohre wurden mit einem Katalysatordummy aus Quarzglaswolle bestückt.

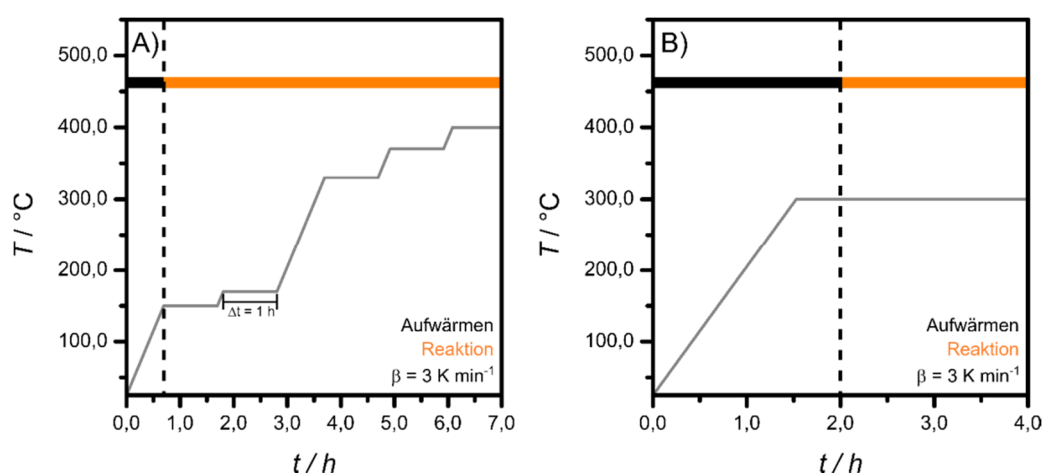
## Aktivitätsmessung

Um eine mögliche Wechselwirkung zwischen Katalysator und Reaktorblockmaterial ausschließen zu können, wurden vergleichende Aktivitätsmessungen in einem Rohrreaktor aus Quarzglas und Edelstahl (X6CrNiMoTi17-12-2) durchgeführt.

Dafür wurden 100 mg Mischoxidkatalysator der Stöchiometrie  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in dem jeweiligen Rohrreaktor vorgelegt. Der Katalysator wurde zwischen zwei Quarzglaswollstopfen fixiert und ein Thermoelement mit Einführungspitze (TMH GmbH, Typ K,  $d = 1,5 \text{ mm}$ ) mittig in der Katalysatorschüttung platziert. Der Reaktor wurde mit einer Heizrate von  $3 \text{ K min}^{-1}$  in einer Stickstoffatmosphäre auf eine Reaktortemperatur von  $300 \text{ °C}$  erwärmt. Nach Erreichen der Reaktortemperatur und Einstellung des thermischen Gleichgewichts ( $t_{\text{equi}} = 30 \text{ min}$ ), wurde der Reaktionsfeed (Zusammensetzung siehe Tabelle 4-2) in den Reaktor gegeben (siehe Abbildung 4-9). Die Analyse des Reaktorabgases erfolgte durch den *online* Gaschromatographen in einem Abstand von 30 Minuten.

**Tabelle 4-2:** Übersicht der Feedzusammensetzung der Leerrohr- und Aktivitätsmessung ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Phase	$\phi(\text{Aldehyd}) / \text{vol.-%}$	$\phi(\text{O}_2) / \text{vol.-%}$	$\phi(\text{H}_2\text{O}) / \text{vol.-%}$	$\phi(\text{N}_2) \text{ vol.-%}$
Aufwärmen	-	-	-	100
Reaktion	5	10	7	78



**Abbildung 4-9:** Übersicht Versuchsbedingungen: A) Leerrohrmessung, B) Aktivitätsmessung.

### 4.3.2 Design *operando* Messzelle

Das Design der neuen *operando* Messzelle erfolgte unter Verwendung der CAD-Software *Autodesk Inventor Professional 2017* (Entwickler: Autodesk). Bei der Erstellung des Designs wurden die Anforderungen gemäß des *operando* Konzeptes <sup>[34, 45]</sup> beachtet.

### 4.3.3 Verifizierung der optimierten *operando* Messzelle

#### Leerrohrmessung

Für die Verifizierung der optimierten *operando* Messzelle wurde eine Leerrohrmessung durchgeführt. Die Versuchsdurchführung entsprach dem durchgeführten Leerrohrtest in den vorausgegangenen Materialtests (siehe Kapitel 4.3.1).

#### Vergleich mit senkrechten Rohrreaktor

Das Aktivitätsverhalten des Katalysators wurde in der optimierten *operando* Messzelle und einem senkrechten Rohrreaktor untersucht. Der Vergleich stellt sicher, dass das Reaktionsumfeld eines Rohrreaktors in der optimierten *operando* Messzelle korrekt wiedergegeben wird. Die Messung wurde entsprechend der vorausgegangenen Aktivitätsmessung durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.1).

#### Vergleich *operando* Raman-Signal

In einem abschließenden Versuch wird die Qualität der Raman-Spektren verglichen. Zu diesem Zweck wird eine *operando* Messung durchgeführt. Die Versuchsbedingungen entsprechen der vorausgegangenen Aktivitätsmessung. Die Ramanparameter können Tabelle 4-3 entnommen werden. Nähere Details zur Raman-Messroutine sind dem Anhang beigelegt (siehe Anhang 9.1.5.).

**Tabelle 4-3:** Versuchsparameter Raman-Mikroskop für die *operando* Messung.

Parameter	
$\lambda_{\text{Laser}}$ / nm	633
Leistung / mW	0,35
Objektiv	20-fach (WD = 12 mm; NA = 0,4)
Apertur / $\mu\text{m}$	50 x 1000
Messtiefe / $\mu\text{m}$	-750
Gitter / Linien $\text{mm}^{-1}$	400
Integrationszeit / s	15
Anzahl CoAdditionen	60

## 4.4 Durchführung - Untersuchungen zum Reduktionsgrads am Modellsystem CeO<sub>x</sub>

### 4.4.1 Allgemeine Informationen zu *operando* Experimenten – CeO<sub>x</sub>

Für die Validierung der in Abschnitt 4.2 erläuterten Messmethode wird eine kontrollierte Knallgasreaktion an einem CeO<sub>2</sub>-Katalysator untersucht. Für die jeweiligen Experimente wurden 75 mg des kalzinierten CeO<sub>2</sub>-Katalysators in der *operando* Messzelle vorgelegt und zwischen Quarzglaswolle fixiert. Danach wurde ein Thermoelement mit Einführungsspitze mittig im Katalysatorbett platziert. Anschließend wurde die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre ( $\varphi(\text{O}_2) = 55 \text{ vol.-%}$ ,  $\varphi(\text{N}_2) = 45 \text{ vol.-%}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 40 \text{ mL min}^{-1}(\text{STP})$ ) mit einer Heizrate von  $3 \text{ K min}^{-1}$  bis zu einer Temperatur von  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgewärmt. Die Probe wurde unter diesen Bedingungen 1 h voroxidiert. Nach Abschluss der Vorbehandlung folgte die Durchführung der jeweiligen *operando* Experimente. Die verwendeten *operando* Raman-Parameter sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

**Tabelle 4-4:** *Operando* Raman-Parameter für die Untersuchung des Modellsystems CeO<sub>2</sub>.

Parameter	
$\lambda_{\text{Laser}} / \text{nm}$	532
Leistung / mW	0,5
Objektiv	20-fach (WD = 12 mm; NA = 0,4)
Räumliche Auflösung / nm	665
Messtiefe / $\mu\text{m}$	-750
Apertur / $\mu\text{m}$	50 x 1000
Gitter / Linien $\text{mm}^{-1}$	1200 (HR)
Spektrale Auflösung / $\text{cm}^{-1}$	5
Integrationszeit / s	5
Anzahl CoAdditionen	60

### 4.4.2 Voruntersuchung – Verhalten in reduktiver / oxidativer Atmosphäre

Das Verhalten des Katalysators wurde in einer reduktiven und einer oxidativen Atmosphäre untersucht (siehe Tabelle 4-5 und Abbildung 4-10). Hierbei wurde Wasserstoff als Reduktionsmittel und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Die Untersuchung des Katalysatorbetts erfolgte mittig an einer repräsentativen Stelle.

#### 4.4.3 Verifizierung I – Verhalten bei zyklischer Fahrweise

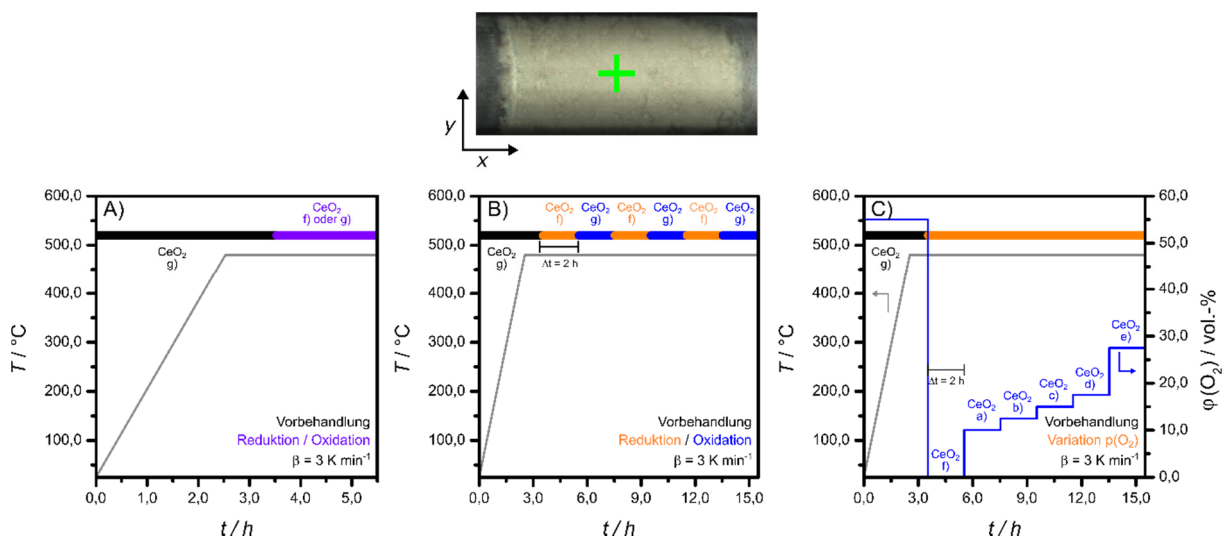
Der Katalysator wurde abwechselnd einer reduktiven und oxidativen Atmosphäre ausgesetzt. Die Dauer einer Phase betrug 2 h. Die weiteren Versuchsbedingungen können Tabelle 4-5 und Abbildung 4-10 entnommen werden.

#### 4.4.4 Verifizierung II – Einfluss des Sauerstoffkonzentration auf die Sauerstoffkapazität von $\text{CeO}_2$

Die Sauerstoffdynamik des Festkörpers wurde in Abhängigkeit des  $\text{O}_2$  -Partialdrucks im Reaktionsfeed untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Verhalten des Katalysators bei verschiedenen  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnissen beobachtet (siehe Tabelle 4-5 und Abbildung 4-10).

**Tabelle 4-5:** Feedzusammensetzung für die *operando* Experimente am Modellsystem  $\text{CeO}_2$  ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 40 \text{ mL min}^{-1}$  (STP), Inert:  $\text{N}_2$ ).

Feed	$\varphi(\text{H}_2) / \text{vol.}\%$	$\varphi(\text{O}_2) / \text{vol.}\%$
CeO <sub>2</sub> -a)	55	10
CeO <sub>2</sub> -b)	55	12,5
CeO <sub>2</sub> -c)	55	15
CeO <sub>2</sub> -d)	55	17,5
CeO <sub>2</sub> -e)	55	27,5
CeO <sub>2</sub> -f)	55	-
CeO <sub>2</sub> -g)	0	55



**Abbildung 4-10:** Versuchsbedingungen der *operando* Experimente mit Einzelpunktuntersuchung für Ceroxid (A): Voruntersuchung, B): Verifizierung I, C) Verifizierung II).



#### 4.4.5 *In situ* mapping unter *operando* Bedingungen

Die orts aufgelöste Untersuchung des Katalysatorbetts erfolgte für verschiedene  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnisse im stationären Zustand (siehe Tabelle 4-5 und Abbildung 4-11). Die Kartierung erfolgte nach einer zweistündigen Einfahrphase unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen. Für die chemische Kartierung wurde ein zweidimensionales Messraster verwendet ( $A = 18 \text{ mm}^2$ ,  $\Delta x = 0,240 \text{ mm}$ ,  $\Delta y = 0,375 \text{ mm}$ ,  $N_{\text{Mess}} = 200$ ). Die verwendeten Raman-Parameter sind in Tabelle 4-4 aufgelistet.

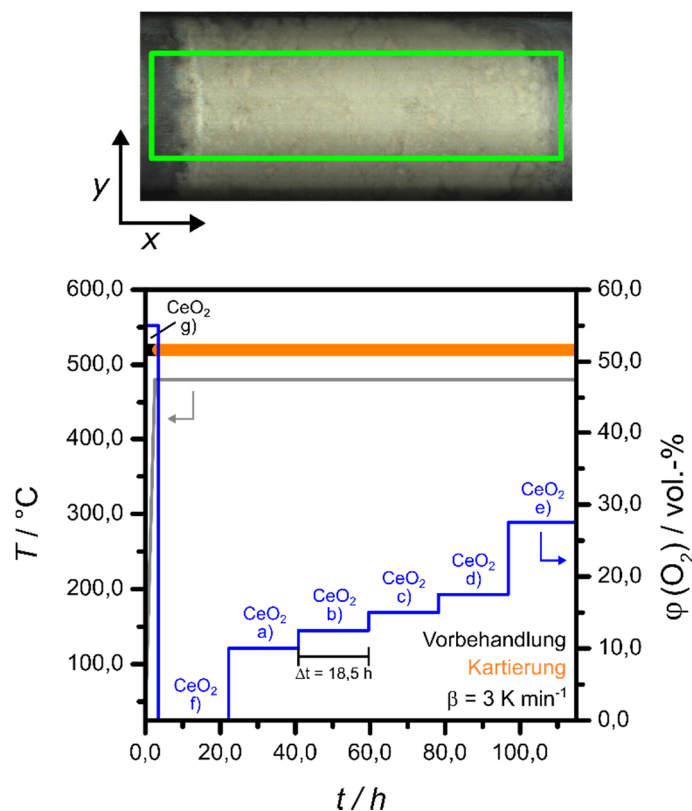


Abbildung 4-11: Versuchsbedingungen der chemischen Kartierung von Ceroxid.

## 4.5 Durchführung - Untersuchungen zum Reduktionsgrad am komplexen Modellsystem $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

### 4.5.1 Batch-Experiment – $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Die Voruntersuchung zum Verhalten in reduktiver und oxidativer Atmosphäre erfolgte im Falle des komplexen Modellsystems in einem Batch-Experiment. Hierbei wurden 50 mg Katalysator in einem NMR-Röhrchen mit PTFE-Ventil ( $V = 2 \text{ mL}$ , Hersteller: *Deutero*) vorgelegt und mit Sauerstoff beaufschlagt ( $p(\text{O}_2) = 2 \text{ bar}$ ). Anschließend wurde der Reaktor in einem Aluminium-Heizblock fixiert und mit einer Heizrate von  $3 \text{ K min}^{-1}$  erwärmt. Die Reoxidation wurde bei einer Temperatur von  $360^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  durchgeführt. Zur Probennahme wurde die Reaktion jeweils nach 10, 20, 30, 60, 240 und 720 min unterbrochen. Die Proben wurden anschließend wie in Abschnitt 4.7.3 mittels *ex situ* Raman-Spektroskopie untersucht. Die verwendeten Raman-Parameter sind in Tabelle 4-10 aufgelistet.

### 4.5.2 Allgemeine Informationen zu *operando* Experimenten – $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Für die weitere Untersuchung wurde eine bestimmte Menge (100 bis 150 mg) Mischoxid in der *operando* Messzelle vorgelegt und zwischen Quarzglaswolle fixiert. Zusätzlich wurde ein Thermoelement mit Einführspitze mittig im Katalysatorbett platziert. Im Anschluss daran wurde die *operando* Messzelle in einer Stickstoffatmosphäre ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)) mit einer Heizrate von  $3 \text{ K min}^{-1}$  auf eine Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts ( $t \approx 30 \text{ min}$ ) wurde der Reaktionsfeed auf den Katalysator gegeben. Das Reaktorabgas wurde in einem Zeitintervall von 30 min mit einem *online* Gaschromatographen (siehe Kapitel 4.1.2) untersucht. Die verwendeten *operando* Raman-Parameter sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

**Tabelle 4-6:** *Operando* Raman-Parameter zur Untersuchung des komplexen Modellsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

Parameter	
$\lambda_{\text{Laser}} / \text{nm}$	633
Leistung / mW	0,35
Objektiv	20-fach (WD = 12 mm; NA = 0,4)
Räumliche Auflösung / nm	792
Messtiefe / $\mu\text{m}$	-750
Apertur / $\mu\text{m}$	50 x 1000
Gitter / Linien $\text{mm}^{-1}$	400
Spektrale Auflösung / $\text{cm}^{-1}$	15
Integrationszeit / s	15
Anzahl CoAdditionen	60

### 4.5.3 Verifizierung I – Verhalten bei zyklischer Fahrweise

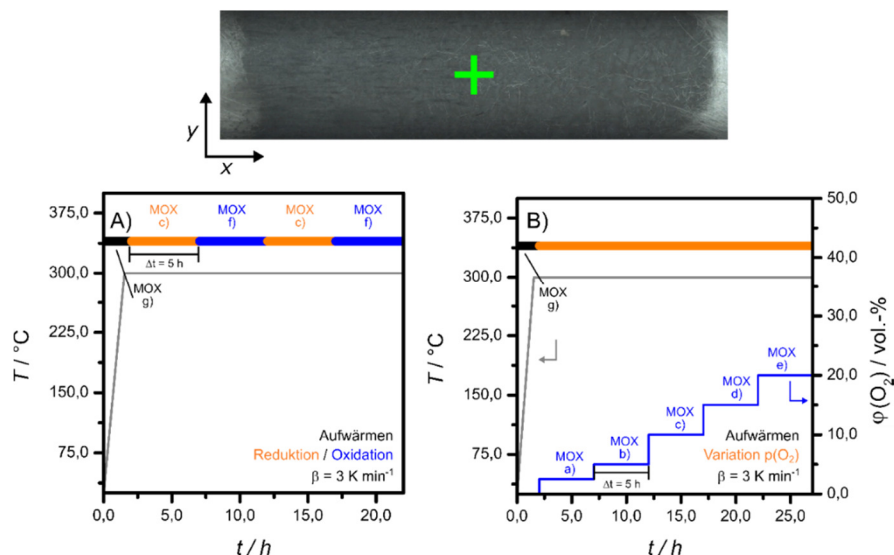
Bei der Untersuchung des Verhaltens unter zyklischer Fahrweise wurde die Reaktionsatmosphäre mehrfach von Reaktions- zu Reoxidationsbedingungen gewechselt. Die Dauer einer Phase betrug 5 h. Die genaue Zusammensetzung des jeweiligen Feeds und weiteren Versuchsbedingungen können Tabelle 4-7 und Abbildung 4-12 entnommen werden. Die spektroskopische Untersuchung des Mischoxides erfolgte mittig an einer repräsentativen Stelle. Für die Untersuchung wurde eine Katalysatormasse von 100 mg eingesetzt.

### 4.5.4 Verifizierung II – Sauerstoffdynamik in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Reduktionsgrad des Mischoxides und dem damit verbundenen Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten wurde durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks im Feedgas untersucht. Die genaue Zusammensetzung des jeweiligen Feeds, sowie die weiteren Versuchsbedingungen können Tabelle 4-7 und Abbildung 4-12 entnommen werden. Auch hier erfolgte die spektroskopische Untersuchung an einer repräsentativen Stelle in der Mitte des Katalysatorbetts. Für die Untersuchung wurde eine Katalysatormasse von 100 mg eingesetzt.

**Tabelle 4-7:** Feedzusammensetzung für die *operando* Experimente am Modellsystem  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

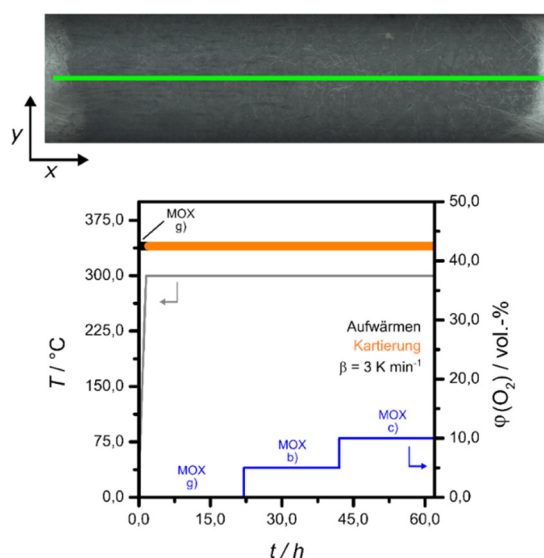
Feed	$\phi(\text{ACR}) / \text{vol.}\%$	$\phi(\text{O}_2) / \text{vol.}\%$	$\phi(\text{H}_2\text{O}) / \text{vol.}\%$	$\phi(\text{N}_2) / \text{vol.}\%$
MOX-a)	5	2,5	20	72,5
MOX-b)	5	5	20	70
MOX-c)	5	10	20	65
MOX-d)	5	15	20	60
MOX-e)	5	20	20	55
MOX-f)	-	10	20	70
MOX-g)	-	-	-	100



**Abbildung 4-12:** Übersicht über die Versuchsbedingungen der *operando* Messungen mit Einzelpunktuntersuchung von  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  (A): Verifizierung I, B): Verifizierung II).

#### 4.5.5 *In situ* mapping unter *operando* Bedingungen

Die Auswirkungen der lokalen Änderungen entlang des Katalysatorbetts wurden mittels ortsaufgelöster Spektroskopie untersucht. Die Betrachtung erfolgte eindimensional in  $x$ -Richtung auf einer Länge von 10,8 mm ( $\Delta x = 180 \mu\text{m}$ ,  $N_{\text{Mess}} = 60$ ). Hierbei wurde der Katalysator zunächst unter inerten Bedingungen untersucht. Im Anschluss daran wurde die Messung für zwei verschiedene Aldehyd/ $\text{O}_2$ -Verhältnisse durchgeführt (siehe Tabelle 4-7 und Abbildung 4-13). Die Kartierung des Katalysators erfolgte nach einer Einfahrphase von 5 h. Damit ein Vergleich bei einem konstanten Umsatz erfolgen kann, wurden für die Messung 150 mg Katalysator verwendet.



**Abbildung 4-13:** Übersicht über die Versuchsbedingungen der chemischen Kartierung von  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

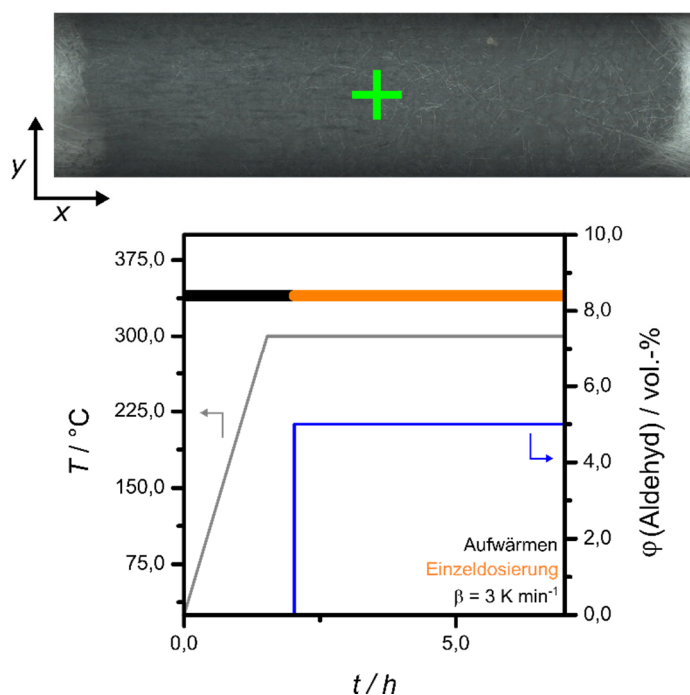
## 4.6 Durchführung - Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein

### 4.6.1 Allgemeine Informationen – Vergleich der Sondenmoleküle

Der Vergleich der Sondenmoleküle wird unter den gleichen Bedingungen wie die Untersuchung zum Reduktionsgrad an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  durchgeführt (siehe Kapitel 4.5).

### 4.6.2 Einzeldosierung ohne Wasserzusatz

Für die Voruntersuchung zur Identifizierung von Coke-Signalen mittels Raman-Spektroskopie wurde eine Einzeldosierung der Komponenten Acrolein und Methacrolein ohne Zusatz von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Um die beobachteten Banden validieren zu können, erfolgte eine weitere Einzeldosierung mit perdeuterierten Acrolein (ACR-D4). Die Versuchsbedingungen können Abbildung 4-14 entnommen werden. Nähere Informationen zur Herstellung von ACR-D4 sind dem Anhang beigelegt (siehe Anhang 9.5.1). Für die Durchführung wurden 100 mg Katalysator verwendet.



**Abbildung 4-14:** Übersicht über die Versuchsbedingungen der Einzeldosierung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  (Aldehyd = Acrolein, Methacrolein oder deuteriertes Acrolein,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

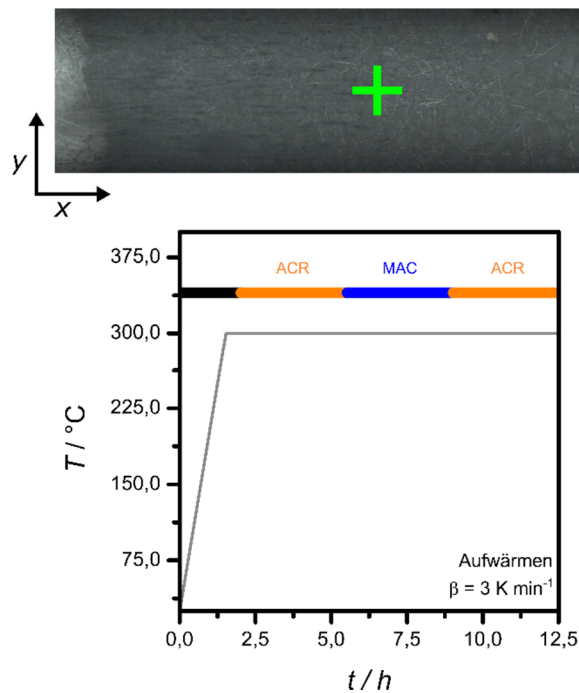
### 4.6.3 Aldehydaustausch-Experiment

In Anlehnung an MENNING <sup>[28]</sup> wurde ein Aldehydaustausch-Experiment durchgeführt. Dabei wurde im stationären Zustand Acrolein durch Methacrolein ausgetauscht.

Anschließend erfolgte der Rücksprung auf Acrolein. Die Dauer einer Phase betrug 3,5 h. Die genauen Versuchsbedingungen können Tabelle 4-8 und Abbildung 4-15 entnommen werden. Für die Durchführung wurden 100 mg Katalysator verwendet.

**Tabelle 4-8:** Feedzusammensetzung beim Aldehydaustausch an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Feed	$\phi(\text{Aldehyd}) / \text{vol.}\%$	$\phi(\text{O}_2) / \text{vol.}\%$	$\phi(\text{H}_2\text{O}) / \text{vol.}\%$	$\phi(\text{N}_2) / \text{vol.}\%$
ACR	5	10	20	72,5
MAC	5	10	20	72,5



**Abbildung 4-15:** Übersicht Versuchsbedingungen beim Aldehydaustausch an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

## 4.7 Katalysatorpräparation und Charakterisierung

### 4.7.1 Herstellung von CeO<sub>2</sub> nano-Nadeln

Die Validierung der Methode zur Identifizierung und Verifizierung charakteristischer Raman-Signale zur Untersuchung des Reduktionsgrades unter prozessrelevanten Bedingungen erfolgt auf Basis der kontrollierten Knallgasreaktion an CeO<sub>2</sub> nano-Nadeln. Das nadelförmige CeO<sub>2</sub> zeichnet sich durch eine hohe Aktivität aus <sup>[91]</sup>. Die Katalysatorpräparation erfolgte auf Basis einer hydrothermalen Syntheseroute nach HAO-XIN <sup>[90]</sup>. Hierbei wurde ein Autoklav <sup>[26]</sup> mit Tefloninnengefäß (V = 240 mL) als Hydrothermalreaktor verwendet.

Zu Beginn wurde Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> x 6 H<sub>2</sub>O (5,2123 g) im Tefloninnengefäß vorgelegt und in 240 mL Natronlauge (c(NaOH) = 6 mol L<sup>-1</sup>) gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Teflongefäß wurde in den Autoklaven überführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Hydrothermalreaktor mit einer Heizrate von 5 K min<sup>-1</sup> auf 100 °C erwärmt und für 24 h gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde der weiße Niederschlag durch Zentrifugation (rpm = 10000, t = 10 min) abgetrennt. Der weiße Feststoff wurde jeweils dreimal mit Wasser und Ethanol gewaschen. Danach wurde der Feststoff für 24 h bei 60 °C in einen Trockenschrank gegeben. Abschließend erfolgte die Kalzinierung des Katalysators. Dabei wurde die Probe in einem Kalzinierofen <sup>[26]</sup> gegeben und in einer Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 2 K min<sup>-1</sup> auf eine Temperatur von 600 °C erwärmt. Die Ofentemperatur wurde für 2 h gehalten. Nach Abschluss der Kalzinierprozedur liegt ein gelbliches, feines Pulver vor.

### 4.7.2 Hydrothermale Präparation von Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>

Die Präparation des Modellkatalysators mit der Zielstöchiometrie Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> erfolgte nach einer hydrothermalen Syntheseroute <sup>[26, 28, 156]</sup>. Für die Herstellung wurden zunächst Ammoniumheptamolybdat (11,3 g) und Ammoniummetawolframat (1,1 g) in 120 mL Wasser gelöst. Weiterhin wurden 120 mL einer Lösung mit Vanadylsulfat (4,2 g) angesetzt. Die Vanadylsulfatlösung wurde anschließend langsam über einen Tropftrichter zu der Lösung aus Molybdat- und Wolframsalz hinzugeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelviolette Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 9 mol L<sup>-1</sup>) auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Danach wurde die Lösung in einen Autoklaven <sup>[26]</sup> überführt und für 10 min mit Stickstoff inertisiert.

Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren mit einer Heizrate von 5 K min<sup>-1</sup> auf eine Temperatur von 175 °C aufgeheizt. Die Lösung wurde bei dieser Temperatur für 24 h Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die erhaltene Suspension filtriert. Der blau violette Rückstand wurde in 120 mL wässriger Oxalsäure (c(Oxalsäure) = 0,4 mol L<sup>-1</sup>) resuspendiert.

Die Suspension wurde anschließend für 1 h bei einer Temperatur von 85 °C gerührt und erneut filtriert. Darauf wurde der erhaltene Feststoff für 12 h bei einer Temperatur von 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Im Anschluss daran wurde der getrocknete Feststoff in einem Mörtel zerrieben. Abschließend wurde das Katalysatorpulver kalziniert. Dafür wurde die Probe in einem Kalzinierofen <sup>[26]</sup> in einer Stickstoffatmosphäre ( $\dot{V}(\text{N}_2) = 90 \text{ mL min}^{-1} \text{ (STP)}$ ) mit einer Heizrate von 2 K min<sup>-1</sup> bis zu einer Temperatur von 500 °C aufgewärmt. Das Temperaturplateau wurde für 2 h gehalten. Nach Abschluss der Kalzinierprozedur liegt ein tief blauviolettes Pulver vor.

### 4.7.3 Charakterisierung

#### Rasterelektronenmikroskopie (HREM)

Die Morphologie des präparierten Katalysators wurde unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops untersucht (Typ: *FEI XL30 FEG*, Hersteller: *Philipps*). Hierfür wurde die Probe auf einen mit Graphit-Klebefolie präparierten Aluminiumträger aufgebracht. Die Probe wurde anschließend unter Vakuum ( $p < 10^{-6} \text{ mbar}$ ) vermessen. Für die Untersuchung wurde eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet.

#### Oberflächenbestimmung

Die spezifische Oberfläche und Porosität der Katalysatorprobe wurde mit Hilfe der Stickstoffphysisorption nach der BET-Methode ermittelt. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe bei einer Temperatur von 100 °C für 8 h im Vakuum ( $p < 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) ausgeheizt und mit Helium gespült. Nach Abschluss der Vorbehandlung wurde die Probe in die Sorptionsapparatur (Typ: *Quadrasorb*, Hersteller: *Quantachrome GmbH & Co KG*) überführt. Die Probe wurde bei einer Temperatur von -196 °C mit dem Sondenmolekül N<sub>2</sub> vermessen.

**Tabelle 4-9:** Übersicht über die Bedingungen des Ausheizvorganges der Oberflächenbestimmung.

Katalysator	T / °C	p / 10 <sup>-5</sup> mbar	t / h
CeO <sub>2</sub>	100	< 1,3	8
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>	300	< 1,3	12



## Röntgenbeugung (XRD)

Die Charakterisierung der Festkörperstruktur erfolgte auf Basis von Röntgenbeugung. Die Aufzeichnung der Pulverdiffraktogramme wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der TU Darmstadt durchgeführt. Dabei wurde ein Gerät des Typs *Empyrean* der Firma *PANalytical* mit einem ebenen Probenträger verwendet. Das Gerät verfügt über eine  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlungsquelle. Die Messung wurde in einer Bragg-Brentano-Anordnung in einem Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $70^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,013^\circ$  durchgeführt.

## Raman-Spektroskopie

Die Festkörpercharakterisierung wurde durch *ex situ* Raman-Spektroskopie ergänzt. Die Aufzeichnung der Raman-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Raman-Mikroskops (Typ: *Senterra*, Hersteller: *Bruker*). Die verwendeten Parameter können Tabelle 4-10 entnommen werden. Für die Untersuchung wurde Katalysatorprobe auf einen Objektträger gegeben und in einer Fläche von  $900\ \mu\text{m}^2$  untersucht.

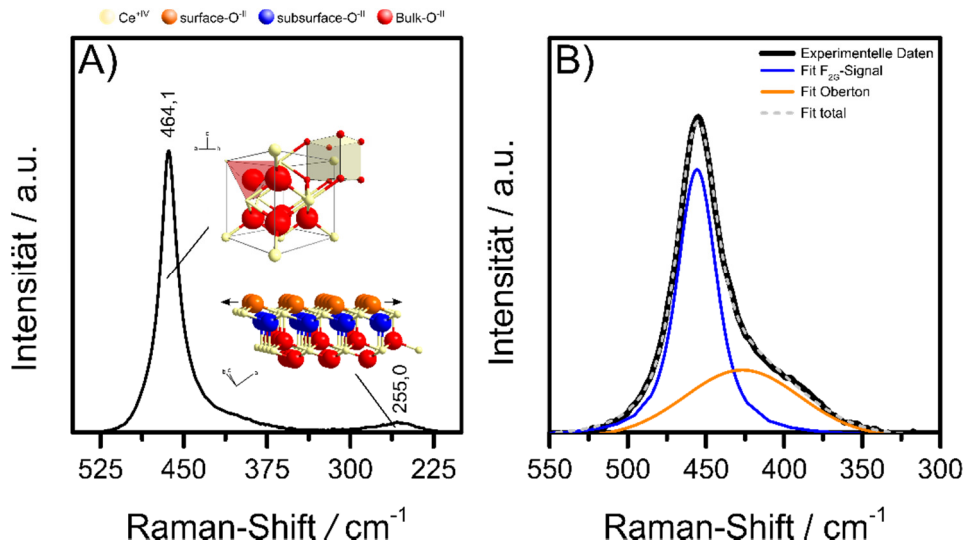
**Tabelle 4-10:** Betriebsparameter Raman-Mikroskop zur *ex situ* Charakterisierung von  $\text{CeO}_2$ .

Parameter	$\text{CeO}_2$	MOX
$\lambda_{\text{Laser}} / \text{nm}$	532	633
Leistung / mW	0,5	0,35
Objektiv	50-fach (WD = 0,38 mm; NA = 0,75)	
Apertur / $\mu\text{m}$	50 x 1000	
Gitter / Linien $\text{mm}^{-1}$	1200 (HR)	400
Spektrale Auflösung / $\text{cm}^{-1}$	5	15
Integrationszeit / s	5	15
Anzahl CoAdditionen	60	60

## 4.8 Grundlagen Datenauswertung

### 4.8.1 Raman-Spektroskopie – CeO<sub>2</sub>

Die Auswertung der Messdaten erfolgte auf Basis der Arbeiten von LEE et al. [87] und SCHILLING et al. [57, 88-89]. Das Raman-Spektrum von CeO<sub>2</sub> weist zwei charakteristische Signale im Wellenzahlenbereich von 500 bis 200 cm<sup>-1</sup> auf (siehe Abbildung 4-16). Das erste Signal bei  $\tilde{\nu} = 464$  cm<sup>-1</sup> wird der F<sub>2G</sub> Bande zugeordnet. Hierbei handelt sich um ein charakteristisches Signal der CaF<sub>2</sub>-Struktur. Die Entstehung des Signals ist eine Folge der Symmetrie der Kristallstruktur. Die zweite Bande bei  $\tilde{\nu} = 255$  cm<sup>-1</sup> wird aufgrund der durchgeführten DFT Studien von SCHILLING der longitudinalen Streckschwingung der äußeren O-Ce-Bindungen zugeordnet (O-Ce<sub>surface</sub>).



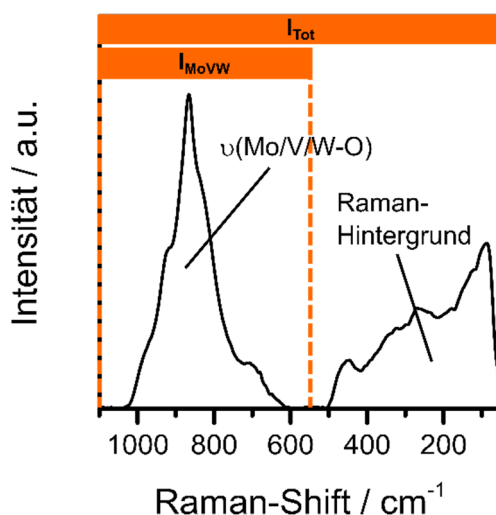
**Abbildung 4-16:** A) Raman-Spektrum von CeO<sub>2</sub>, B) Beispiel zur Deconvolierung der F<sub>2G</sub>-Bande ( $\lambda_{\text{Laser}} = 532$  nm)

Wie bereits erläutert, verändern sich beide Raman-Signale in Abhängigkeit des Reduktionsgrads von CeO<sub>2</sub> (siehe Kapitel 3.2.2). Die Signale bilden somit die Basis zur Untersuchung möglicher Änderungen des Reduktionsgrads. Bei den erhaltenen Raman-Spektren wurde zunächst eine Basis-Linien-Korrektur durchgeführt. Anschließend erfolgte eine Normierung auf die F<sub>2G</sub>-Bande. Für die Untersuchung der Bulkreduktion wird die Position der F<sub>2G</sub>-Bande durch Deconvulieren der bearbeiteten Spektren bestimmt (siehe Abbildung 4-16). Hierbei wird für die Modellierung des F<sub>2G</sub>-Signals ein Voigt-Profil verwendet ( $R^2 > 0,95$ ). Die Untersuchung der Oberflächenreduktion erfolgt auf Basis der Signalhöhe des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals.

#### 4.8.2 Ramanspektroskopie – $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$

Die Auswertung der Raman-spektroskopischen Daten erfolgt auf Basis der Forschungen von DIETERLE zur selektiven Oxidation von Molybdänoxiden mittels *in situ* Raman-Spektroskopie [108, 163-165]. DIETERLE zeigte am Beispiel der selektiven Oxidation von Propen an sprühgetrockneten Molybdänmischoxiden, dass qualitative Informationen über den Reduktionsgrad mittels Raman-Spektroskopie gewonnen werden können. Trifft elektromagnetische Strahlung auf einen Mischoxidkatalysator führt die Wechselwirkung mit dem kristallinen Pulver zur Ausbildung der charakteristischen M-O-Signale.

Weiterhin kommt es aufgrund des geringen Ramanstreuquerschnittes der Suboxide, bedingt durch die Halbleitereigenschaften [124], zur Ausbildung eines starken Raman-Hintergrundes (siehe Abbildung 4-17).



**Abbildung 4-17:** *Ex situ* Raman Spektrum des präparierten HT-Mischoxides  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  mit für die Auswertung relevanten Integrationsbereichen

Die Intensität des Raman Hintergrundes ist abhängig von der Anzahl an Sauerstoffleerstellen im Katalysator. Der Ramanstreuquerschnitt der Mischoxidprobe nimmt mit steigendem Reduktionsgrad ab. Mit fortschreitender Reduktion steigt die Anzahl an Sauerstoffleerstellen. Als Folge dessen nimmt die Elektronendichte im Leitungsband des Halbleiters zu und die elektromagnetische Strahlung wird überwiegend elastisch gestreut. Wird der Reduktionsgrad der Probe in Folge einer Oxidation verringert, werden die freien Elektronen aus dem Leitungsband in kovalenten M-O-Bindungen gebunden. Der Anteil der elastisch gestreuten Strahlung nimmt ab und der Ramanstreuquerschnitt nimmt zu. In Folge dessen wird im Raman-Spektrum eine Abnahme des Raman-Hintergrunds beobachtet. Durch die Bestimmung des spektralen Anteils der M-O-Signale am Gesamtspektrum kann die Änderung des Reduktionsgrades qualitativ verfolgt werden.

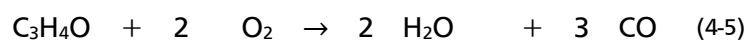
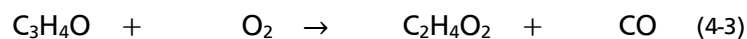
Zu diesem Zweck wird die integrale Intensität der M-O-Signale  $I_{MoVW}$  (1100 bis 550  $\text{cm}^{-1}$ ) zum Verhältnis der integralen Gesamtintensität  $I_{Tot}$  des Raman-Spektrums gesetzt (1100 bis 50  $\text{cm}^{-1}$ ):

$$f(\text{Reduktionsgrad}) = \frac{I_{MoVW}}{I_{Tot}} \quad (4-1)$$

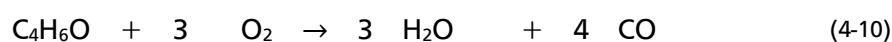
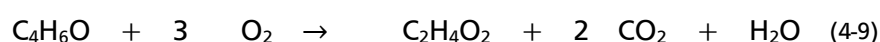
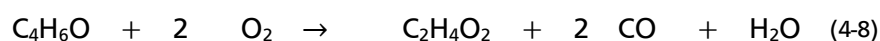
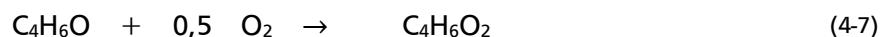
Für die Integration der angegebenen Wellenzahlenbereiche wird die Basislinie der Raman-Spektren korrigiert und auf die intensivste Raman-Bande im Wellenzahlbereich von 1100 bis 50  $\text{cm}^{-1}$  normiert.

#### 4.8.3 Berechnung der Katalysator Performance der selektiven Oxidation

Die Berechnung der Katalysator Performancewerte Umsatz ( $X$ ), Selektivität ( $S$ ) und Ausbeute ( $Y$ ), erfolgt anhand der Reaktionsnetze aus Kapitel 3.3.4. Demzufolge müssen für die Beschreibung des Reaktionssystems die jeweiligen Aldehyde und Carbonsäuren, sowie die weiteren Komponenten Essigsäure, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff berücksichtigt werden. Für die Berechnung der charakteristischen Größen wird weiterhin die Stöchiometrie der ablaufenden Reaktionen benötigt. Für die selektive Oxidation von Acrolein ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



Die Reaktionsgleichungen für die selektive Oxidation für Methacrolein lauten:



Die Performancewerte Umsatz, Selektivität und Ausbeute sind wie folgt definiert:

$$X_E = \frac{\dot{n}_{E,ein} - \dot{n}_{E,aus}}{\dot{n}_{E,ein}} = 1 - \frac{\dot{n}_{E,aus}}{\dot{n}_{E,ein}} \quad (4-12)$$

$$S_P = \frac{\dot{n}_{p,aus} - \dot{n}_{p,ein}}{\dot{n}_{E,ein} - \dot{n}_{E,aus}} \cdot \frac{|v_E|}{v_p} \quad (4-13)$$

$$Y_P = X_E \cdot S_P = \frac{\dot{n}_{p,aus} - \dot{n}_{p,ein}}{\dot{n}_{E,ein}} \cdot \frac{|v_E|}{v_p} \quad (4-14)$$

Die ablaufende selektive Oxidation verläuft durch die Bildung von Totaloxidationsprodukten nicht volumenkonstant. Die Änderung des austretenden Volumenstroms aus dem Reaktor kann mit dem vorhandenen Versuchsaufbau nicht erfasst werden. Die Berechnung der charakteristischen Größen erfolgt daher unter der Annahme einer volumenkonstanten Reaktion, sodass die Stoffmengenströme durch Volumenanteile ersetzt werden können. Hieraus ergeben sich für die Performancewerte folgende Gleichungen:

$$X_{Aldehyd} = 1 - \frac{\varphi_{Aldehyd,aus}}{\varphi_{Aldehyd,ein}} \quad (4-15)$$

$$S_{Carbonsäure} = \frac{\varphi_{Carbonsäure,aus} - \varphi_{Carbonsäure,ein}}{\varphi_{Aldehyd,ein} - \varphi_{Aldehyd,aus}} \cdot \frac{|v_{Aldehyd}|}{v_{Carbonsäure}} \quad (4-16)$$

$$S_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH,aus} - \varphi_{AcOH,ein}}{\varphi_{Aldehyd,ein} - \varphi_{Aldehyd,aus}} \cdot \frac{|v_{Aldehyd}|}{v_{AcOH}} \quad (4-17)$$

$$Y_{Carbonsäure} = \frac{\varphi_{Carbonsäure,aus} - \varphi_{Carbonsäure,ein}}{\varphi_{Aldehyd,ein}} \cdot \frac{|v_{Aldehyd}|}{v_{Carbonsäure}} \quad (4-18)$$

$$Y_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH,aus} - \varphi_{AcOH,ein}}{\varphi_{Aldehyd,ein}} \cdot \frac{|v_{Aldehyd}|}{v_{AcOH}} \quad (4-19)$$

Die Volumenanteile der organischen, gasförmigen Komponenten werden durch einen online Gaschromatographen ermittelt. Dabei wird die Eingangskonzentration durch die Analyse des Reaktionsfeeds über die Bypassroute während der der Aufwärmphase des Reaktors ermittelt. Die Kalibriergraden und Messunsicherheiten sind dem Anhang in Kapitel 9.1.4 und 9.2 beige-fügt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Leitfaden

Im folgenden Kapitel werden die gewonnen Ergebnisse aus den durchgeführten Versuchen vor dem Hintergrund der vorgestellten Literatur diskutiert. Zu Beginn werden die Ergebnisse der Optimierung der *operando* Messzelle dargelegt und die Wirksamkeit der durchgeführten Optimierungen unter reaktionstechnischen Gesichtspunkten überprüft. Anschließend erfolgt die Validierung der Vorgehensweise zur Identifizierung redoxsensitiver Raman-Signale am Beispiel des Modellsystems  $\text{CeO}_2$ . Nach der erfolgten Validierung wird die allgemeine Untersuchungsmethode auf das technisch relevante und chemisch komplexe Mischoxidsystem  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  angewendet. Neben der orts aufgelösten Untersuchung der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  wird eine vergleichende *operando* Raman-Studie der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein vorgestellt. Die Abbildung 5-1 gibt eine Übersicht über die Struktur des Ergebnisteils.

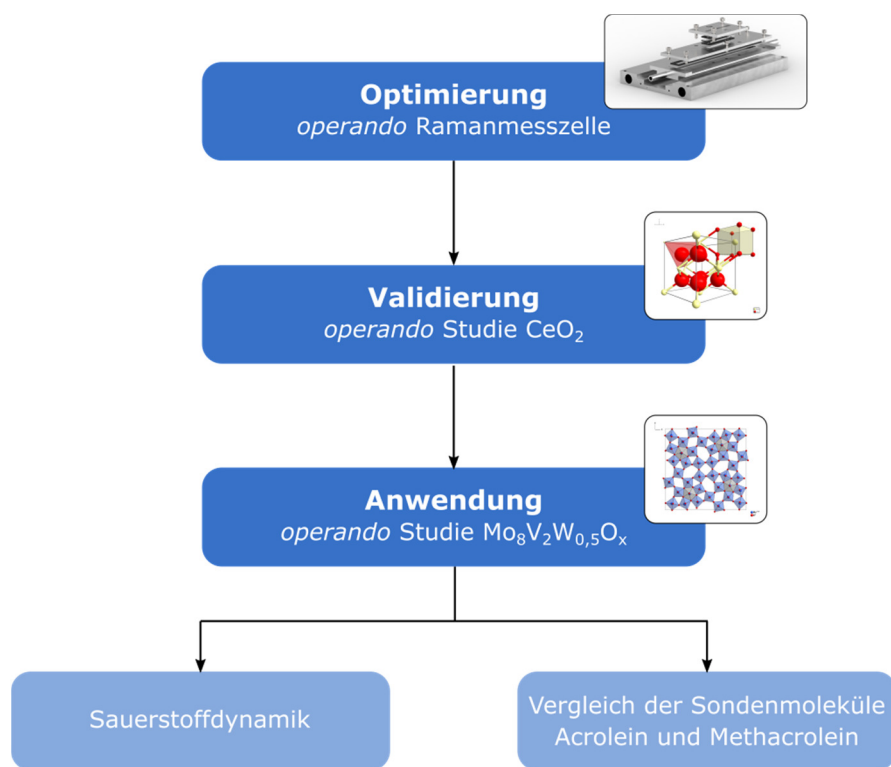


Abbildung 5-1: Leitfaden zum Aufbau des Ergebnisteils.

## 5.2 Optimierung *operando* Messzelle

### 5.2.1 Materialtest - Sichtfenster

Der Einsatz von Anregungswellenlängen im sichtbaren Bereich macht die Verwendung geeigneter optisch transparenter Sichtfenster erforderlich. An das Material werden folgende Anforderungen gestellt:

- Das Sichtfenstermaterial muss eine geringe Raman-Aktivität aufweisen.
- Das Material soll sich unter den herrschenden Bedingungen inert verhalten
- Die optische Transparenz des Sichtfensters darf sich unter den Reaktionsbedingungen nicht ändern.

Ausgehend von den Transmissionseigenschaften des Quarzglases, sind die Materialien Saphir und Magnesiumfluorid geeignete Alternativen (siehe Abbildung 5-2). Saphirglas weist einen ähnlichen Transmissionsbereich auf wie Quarzglas, während Magnesiumfluorid sich über einen weiten Wellenzahlenbereich transparent verhält. Diese Eigenschaft ist für die Raman-Spektroskopie von Vorteil, da die Streuung des einfallenden Lichtes eine Wellenänderung bewirkt. Durch einen breiten Transmissionsbereich können mehr Raman-Signale unterschiedlicher Wellenlängen detektiert werden. Einem möglichen Informationsverlust durch Eigenabsorption des Sichtfensters wird somit vorgebeugt.

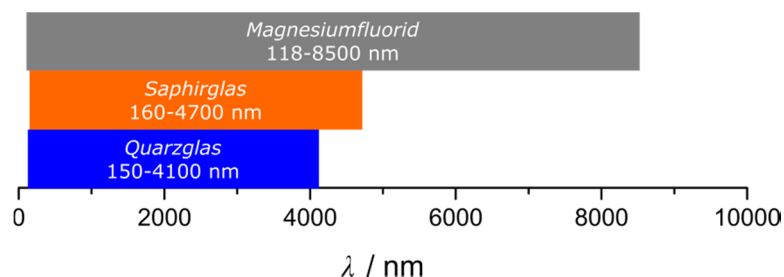
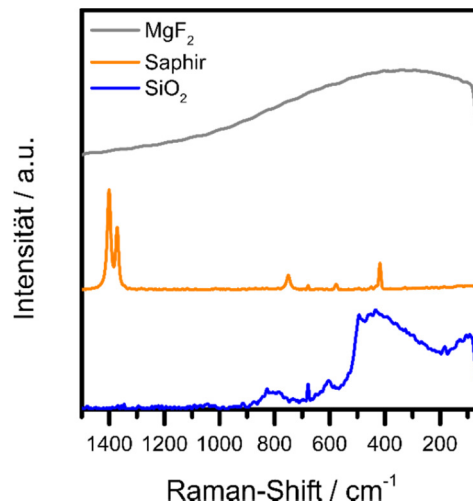


Abbildung 5-2: Vergleich der Transmissionsbereiche verschiedener Sichtfenstermaterialien ( $s_{\text{Probe}} = 2 \text{ mm}$ ) [168].

Die Raman-Analyse der Banden zeigt, dass Saphirglas eine ähnliche Raman-Aktivität wie Quarzglas aufweist. Magnesiumfluorid zeigt dagegen nur eine leichte Fluoreszenz im Raman-Spektrum, die einen Anstieg der Basislinie zur Folge hat (siehe Abbildung 5-3). Aufgrund der geringen Raman-Aktivität wird daher Magnesiumfluorid als Sichtfenstermaterial für die optimierte *operando* Messzelle verwendet.



**Abbildung 5-3:** Vergleich der Raman-Aktivität der Materialproben Quarzglas, Saphirglas, MgF<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ).

### 5.2.2 Materialtest - Reaktorblock

Die selektive Oxidation  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde läuft bei erhöhten Temperaturen ab ( $T > 250 \text{ °C}$ ). Während der Reaktion kommt es zur Bildung von organischen Säuren, Wasser und Kohlenstoffoxiden. Hieraus ergeben sich die grundlegenden Anforderungen an das Material des Zellkörpers:

- Das Material muss sich unter den herrschenden Reaktionsbedingungen inert verhalten.
- Eine Temperaturbeständigkeit bis  $500 \text{ °C}$  wird vorausgesetzt.

Anhand der Anforderungen wird deutlich, dass ein nichtrostender austenitischer Stahl für den Bau der *operando* Messzelle benötigt wird. Vor diesem Hintergrund wurde eine Literaturrecherche mit Fokus auf Materialeigenschaften möglicher Stahlsorten durchgeführt. Auf Basis der gestellten Anforderungen wurde der Stahl mit der Legierung X6CrNiMoTi17-12-2 (chemische Zusammensetzung siehe Tabelle 5-1) identifiziert. Dieser wird in der chemischen Industrie unter anderem beim Apparate- und Rohrleitungsbau verwendet. Der Stahl zeichnet sich durch eine hohe Beständigkeit gegen organische Säuren, Wasser und Wasserdampf aus.

Das Material ist für Tieftemperaturen geeignet und bis zu einer Temperatur von maximal  $550 \text{ °C}$  verwendbar <sup>[169]</sup>.

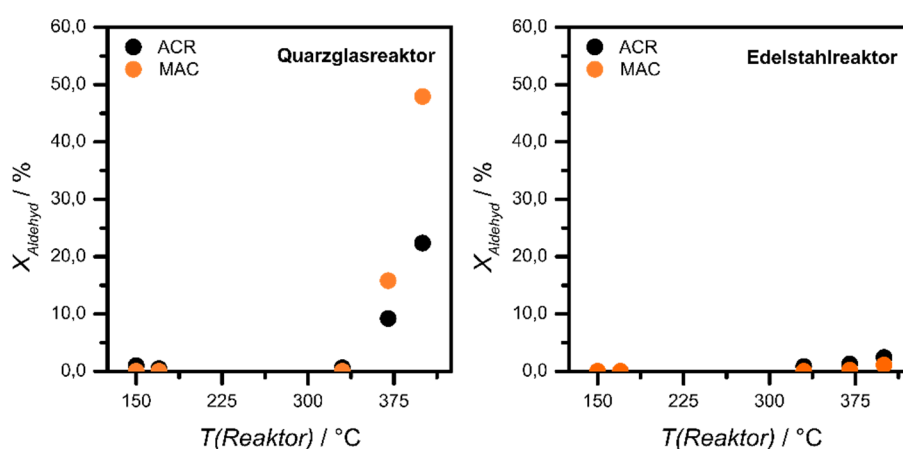
**Tabelle 5-1:** Chemische Zusammensetzung X6CrNiMoTi17-12-2 in Massen-% nach DIN EN 10088-3 <sup>[169]</sup>.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
min	-	-	-	-	-	16,5	10,5	2,0	5xC
Max	0,08	1,0	2,0	0,045	0,03	18,5	13,5	2,5	0,7



## Leerrohrmessung

Die inerten Eigenschaften des potentiellen Zellekörpermaterials wurden unter Reaktionsbedingungen in einem Leerrohrversuch verifiziert und mit denen eines Quarzglasreaktors verglichen. Für die Untersuchung wurde ein Rohrreaktor ( $d_{\text{Rohr}} = 6,0 \text{ mm}$ ,  $s_{\text{Wand}} = 1,0 \text{ mm}$ ) des entsprechenden Materials verwendet. Innerhalb des Rohrreaktors wurde als Inertmaterial Quarzglaswolle eingesetzt. Das Reaktionsgasgemisch wurde bei verschiedenen Temperaturen ( $T(\text{Reaktor}) = 150, 170, 330, 370$  und  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in den Rohrreaktor geleitet und das Reaktorabgas mittels *online* Gaschromatograph untersucht. Die Ergebnisse für Acrolein und Methacrolein sind in Abbildung 5-4 dargestellt.



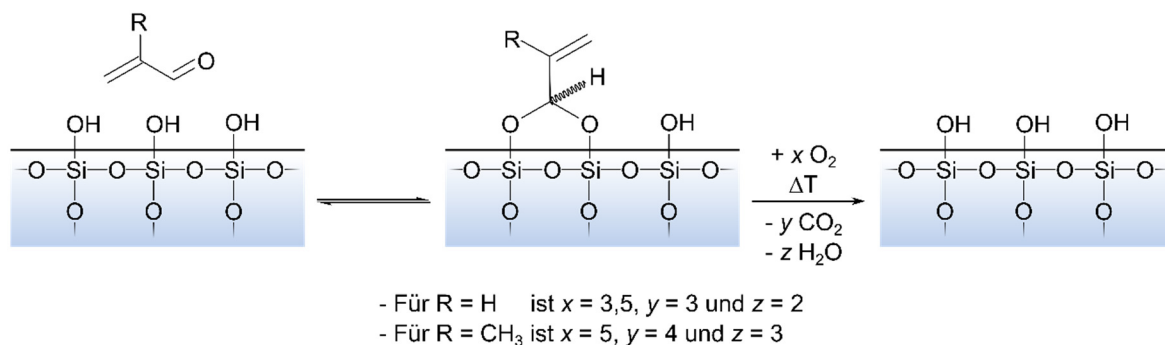
**Abbildung 5-4:** Ergebnisse der Leerrohrmessung der Zellkörpermaterialien Quarzglas und Edelstahl (Feed:  $\varphi(\text{Aldehyd}) = 5 \text{ vol.}\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 10 \%$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 7 \text{ vol.}\%$ , Inert:  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Im Quarzglasreaktor ist unabhängig vom eingesetzten Aldehyd eine Umsetzung bei einer Temperatur oberhalb von  $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$  zu beobachten. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wird nahezu die doppelte Menge an Methacrolein im Vergleich zu Acrolein umgesetzt. Innerhalb des Stahlrohrreaktors wird unabhängig vom Aldehyd über den gesamten untersuchten Temperaturbereich keine Umsetzung der Reaktanten festgestellt. Die Zusammensetzung des Reaktionsfeeds entspricht der ermittelten Feedkomposition über die Bypassleitung.

Die Bildung der korrespondierenden Säuren wird im Leerrohr nicht festgestellt. Die Beobachtungen stimmen mit Leerrohrexperimenten von HEID überein [26].

Die gesteigerte Aktivität von Methacrolein im Vergleich zu Acrolein kann unter anderem auf den +I-Effekt der zusätzlichen Methylgruppe zurückgeführt werden. Der elektronenschiebende Effekt der Methylgruppe hat eine höhere Reaktivität des Methacroleins zur Folge. Die Aktivität des Quarzglasrohres bei Temperaturen über  $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$  wird auf Hydroxylgruppen der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche zurückgeführt.

Dabei wird angenommen, dass der Aldehyd auf den Oberflächenhydroxylgruppen adsorbiert und mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die erhöhte Wandtemperatur im Innern des Rohrreaktors in einer thermisch induzierten Totaloxidation umgesetzt wird (siehe Abbildung 5-5). Der direkte Kontakt zur Innenwand bewirkt eine schnelle Wärmeübertragung in den äußeren Schichten des Gasstromes.

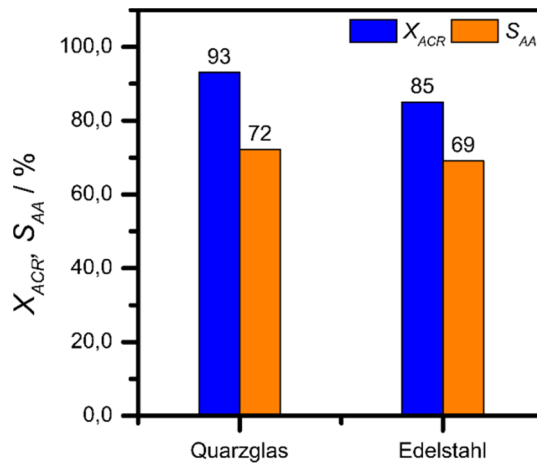


**Abbildung 5-5:** Modellvorstellung zur Totaloxidation von  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde unter Einfluss von Quarzglas.

Eine katalytische Umsetzung bedingt durch Quarzglaswolle kann ausgeschlossen werden. Für die Leerrohrmessung wurden die einzelnen Rohrreaktoren mit Quarzglaswolle als Inertmaterial bestückt. Da im Stahlrohrreaktor keine signifikante Umsetzung der jeweiligen Aldehyde beobachtet wurde, kann eine katalytische Aktivität der Quarzglaswolle ausgeschlossen werden.

### Vergleichende Aktivitätsmessung

Die signifikanten Unterschiede zwischen der Leerrohrmessung im Glas- und dem Stahlreaktor machen einen Vergleich der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit des Reaktormaterials erforderlich. Gleichzeitig müssen mögliche Wechselwirkungen zwischen Mischoxidkatalysator und Bestandteilen der Stahllegierung ausgeschlossen werden. Aufgrund des gleichen Verhaltens im reaktionsrelevanten Temperaturbereich unterhalb von  $370^\circ\text{C}$  wurde stellvertretend die selektive Oxidation von Acrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid (Stöchiometrie:  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ) im Glas- und Stahlreaktor durchgeführt. Die Ergebnisse der vergleichenden Aktivitätsmessung sind in Abbildung 5-6 dargestellt.



**Abbildung 5-6:** Vergleichende Aktivitätsmessung der Zellkörpermaterialien am Beispiel der selektiven Oxidation von Acrolein. (Feed:  $\varphi(ACR) = 5$  vol.-%,  $\varphi(O_2) = 10$  %,  $\varphi(H_2O) = 7$  vol.-%, Inert:  $N_2$ ,  $\dot{V}_{ges} = 20$  mL min<sup>-1</sup> (STP),  $T(\text{Reaktor}) = 300$  °C).

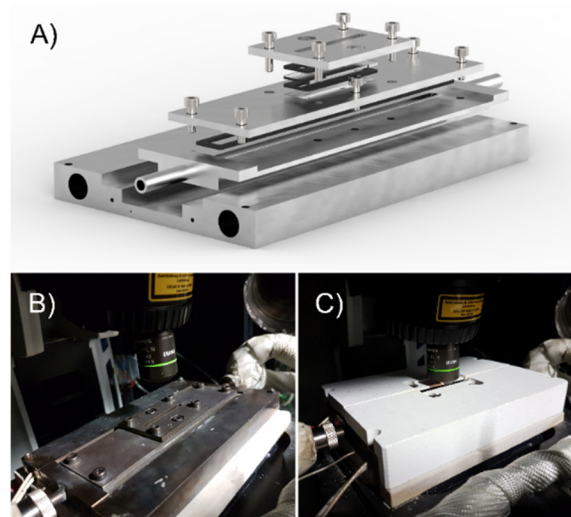
Die Performance-Werte Umsatz und Selektivität unterschieden sich geringfügig voneinander. Der Umsatz des Mischoxidkatalysators im Quarzglasreaktor ist im Vergleich zum Edelstahlreaktor um 8 % erhöht. Dieser Unterschied ist im Rahmen des absoluten Fehlers von 0,1 % für den Umsatz signifikant. Der absolute Fehler Selektivität beträgt 3 %. Damit bleibt die Selektivität zu Acrylsäure unbeeinflusst. Der gesteigerte Umsatz im Quarzglasreaktor kann auf die geringe Wärmeleitfähigkeit ( $\kappa_{\text{Quarzglas}} = 1,38$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>;  $\kappa_{\text{Stahl1.4571}} = 15$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei  $T = 20$  °C) und den damit verbundenen erhöhten Wärmewiderstand zurückgeführt werden. Dieser führt zu einer erhöhten Wandtemperatur, was eine Beschleunigung der ablaufenden Reaktion in Wandnähe zur Folge hat und sich in einem erhöhten Umsatz widerspiegelt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der gewählte Stahl den Anforderungen entspricht und zur Herstellung eines inerten Zellkörpers verwendet werden kann. Das Material verhält sich gegenüber den auftretenden Reaktionsprodukten und unter den herrschenden Reaktionsbedingungen inert.

### 5.2.3 Design *operando* Messzelle

Das Design der neuen *operando* Messzelle ergibt sich aus dem Anforderungsprofil des *operando* Konzeptes und der beschriebenen Quarzglasproblematik. Weiterhin soll die Messzelle das Umfeld eines Rohrreaktors wiedergeben. Die Größendimension der bisher verwendeten Rohrreaktoren soll dabei erhalten bleiben. Anhand der gestellten Anforderungen ergibt sich eine Messzelle, die aus einem Reaktorblock mit Sichtfenster und einem Heizblock besteht (siehe Abbildung 5-7).

Die Verwendung eines Spannrahmens zur Fixierung des Sichtfensters ermöglicht den Austausch und die Verwendung verschiedener Sichtfenstermaterialien. Das Design der Komponenten wird im Folgenden näher beschrieben.

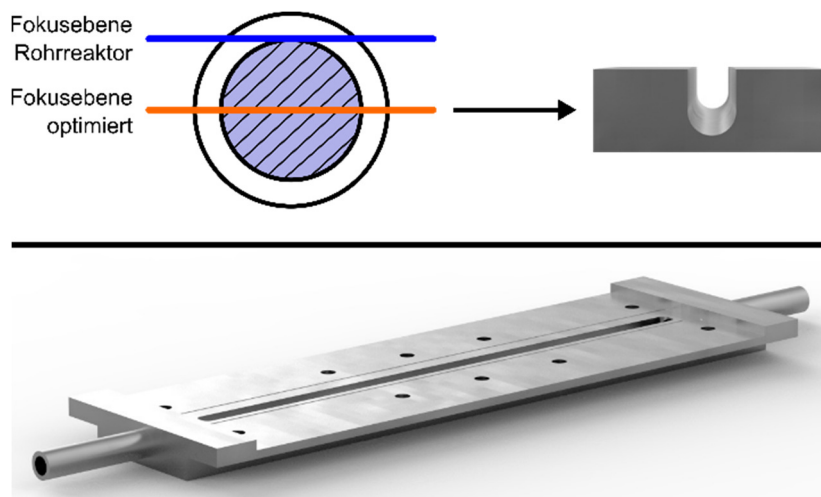


**Abbildung 5-7:** A): Explosionszeichnung der optimierten *operando* Messzelle (erstellt mit: *Autodesk Inventor® 2017*), B): Optimierte *operando* Messzelle integriert in Raman-Mikroskop, C): Optimierte *operando* Messzelle mit angebrachten Hitzeschild.

### Reaktorblock mit Sichtfenster

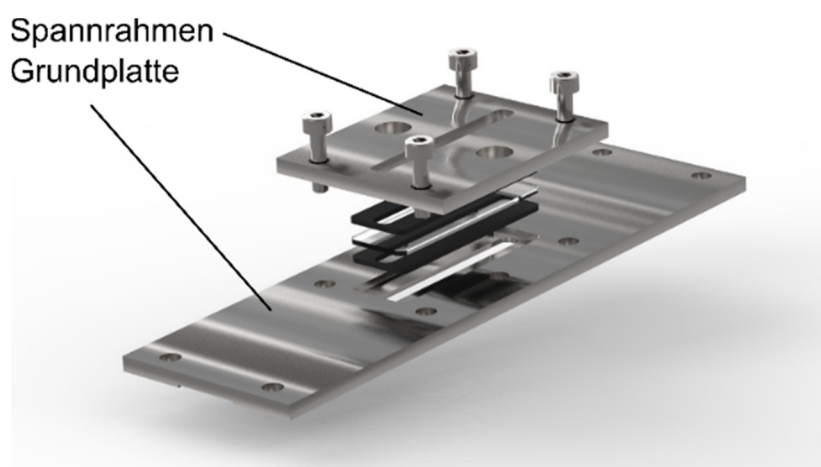
Die Reaktionskammer der optimierten *operando* Messzelle ist einem Rohrreaktor nachempfunden. Im Vergleich zur bisherigen *operando* Messzellen wird das Sichtfenster auf Höhe des Radius des Rohrdurchmessers platziert, sodass ein U-förmiges Reaktorprofil ( $A_{\text{Profil}} = 12 \text{ mm}^2$ ) entsteht (siehe Abbildung 5-8). Somit wird die Katalysatorschüttung in der Mitte des Rohrreaktors für die Spektroskopie zugänglich. Der bisherige Aufbau ermöglichte formal nur eine Untersuchung des Katalysators im Wandbereich des Rohrreaktors. Dieser Abschnitt ist aufgrund der abweichenden Wandtemperatur und dem unterschiedlichen Strömungsverhalten im Randbereich nicht repräsentativ für die Katalysatorschüttung.

Das U-förmige Reaktorprofil ermöglicht die Anbringung eines planaren Sichtfensters. Dadurch werden optische Streueffekte an der konvex konkaven Oberfläche des Rohrreaktors beim Übergang des Lichtes von Sichtfenster auf die Probe vermindert. Die Reaktionskammer wird von einem T-förmigen Reaktorblock mit Rohrstutzen ( $d_{\text{Rohr}} = 6 \text{ mm}$ ) umschlossen (siehe Abbildung 5-8). Das T-förmige Profil bewirkt eine Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche zwischen Reaktor- und Heizblock. Gleichzeitig wird aufgrund der geringeren Menge an Vollmaterial der Wärmewiderstand der Messzelle niedrig gehalten. Die Rohrstutzen ermöglichen durch Verwendung geeigneter Verschraubungen eine einfache Integration der Messzelle in den bestehenden Versuchsaufbau.



**Abbildung 5-8:** Oben: Lage der optimierten Fokusebene und das daraus resultierende Reaktorprofil, Unten: Detailansicht Reaktorblock (erstellt mit: *Autodesk Inventor® 2017*).

Das Sichtfenster ( $s_{\text{Sichtfenster}} = 1 \text{ mm}$ ) wird mit einer Fensterfassung auf dem Reaktorblock fixiert. Diese besteht aus einer Grundplatte und einem Spannrahmen (siehe Abbildung 5-9). Das Sichtfenster wird zwischen Grundplatte und Spannrahmen eingepasst. Die Kombination von Grundplatte und Spannrahmen ermöglicht einen sicheren Einbau des Sichtfensters. Darüberhinaus können durch Demontage der Fensterfassung ortsabhängige Katalysatorproben für weiterführende Untersuchungen entnommen werden. Für die Abdichtung der Reaktorkammer und des Sichtfensters werden aufgrund der chemischen Beständigkeit Graphitdichtungen (Eigenherstellung) verwendet. Die Konstruktionszeichnung mit den genauen Abmessungen der jeweiligen Komponenten ist dem Anhang beigelegt (siehe Anhang 9.3).



**Abbildung 5-9:** Detailansicht Sichtfensterfassung (erstellt mit: *Autodesk Inventor® 2017*).

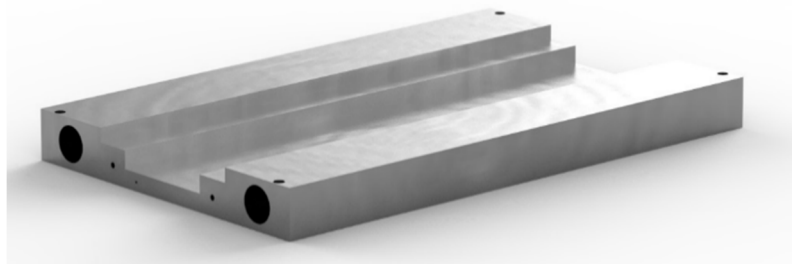
---

## Heizblock

Der Heizblock der Messzelle ist der Form des Reaktorblocks angepasst (siehe Abbildung 5-10). Dieser wird auf dem motorisierten XYZ-Probenstisch montiert. Die thermische Isolierung des Raman-Mikroskops wird durch eine Keramikplatte (*Gossleral<sup>®</sup>-750-HT*) an der Unterseite des Heizblocks sichergestellt. Für die Temperierung des Heizblocks werden zwei Heizpatronen (*Horst, HLP*) mit einer Leistung von jeweils 500 W verwendet.

Die Heizpatronen werden seitlich im Heizblock platziert. Die Regulierung der Temperatur erfolgt über ein Thermoelement (*TMH GmbH, Typ K, d = 1,5 mm*) in der Katalysatorschüttung im Reaktorblock. Im Heizblock wird die Sicherheitstemperatur durch ein weiteres Thermoelement erfasst.

Für die Fertigung des Heizblocks wird das gleiche Material zur Herstellung des Reaktorblocks verwendet. Der Einsatz gleicher Materialien soll ein Festfressen und Spannungen des Reaktorblocks in Folge unterschiedlicher thermischer Ausdehnung von verschiedenen Materialien vermeiden. Die genauen Abmessungen des Heizblocks können der Konstruktionszeichnung im Anhang entnommen werden (siehe Anhang 9.3).

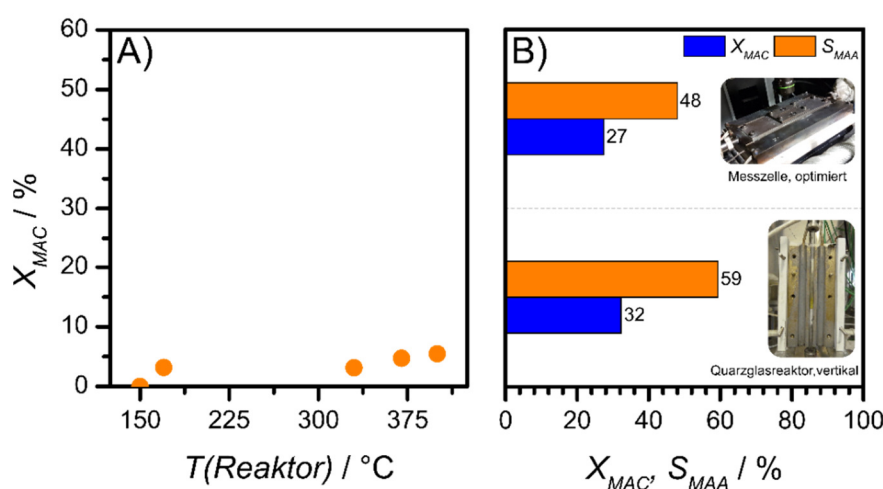


**Abbildung 5-10:** Detailansicht Heizblock (erstellt mit: *Autodesk Inventor<sup>®</sup> 2017*).

## 5.2.4 Verifizierung der optimierten *operando* Messzelle

### Leerrohrmessung

Das inerte Verhalten der optimierten *operando* Messzelle wurde in einer weiteren Leerrohrmessung untersucht. Aufgrund der erhöhten Aktivität von Methacrolein im vorherigen Leerrohrversuch, wurde die Gasphasenoxidation von Methacrolein als Verifizierungsreaktion ausgewählt. Die Untersuchung erfolgte bei verschiedenen Temperaturen ( $T(\text{Reaktor}) = 150, 170, 330, 370$  und  $400\text{ °C}$ ). Eine Gasphasenoxidation von Methacrolein wird bei den untersuchten Temperaturen oberhalb von  $330\text{ °C}$  beobachtet. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 5-11) bestätigen das inerte Verhalten der optimierten *operando* Messzelle unter den herrschenden Reaktionsbedingungen.



**Abbildung 5-11:** A) Leerrohrmessung der optimierten *operando* Messzelle, B) Vergleichende Aktivitätsmessung zwischen vertikalen Quarzglasreaktor und optimierter *operando* Messzelle am Beispiel der selektiven Oxidation von Methacrolein an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

(Feed:  $\phi(\text{MAC}) = 5\text{ vol.-%}$ ,  $\phi(\text{O}_2) = 10\text{ %}$ ,  $\phi(\text{H}_2\text{O}) = 7\text{ vol.-%}$ , Inert:  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 20\text{ mL min}^{-1}$  (STP),  $T(\text{Reaktor}) = 300\text{ °C}$ ).

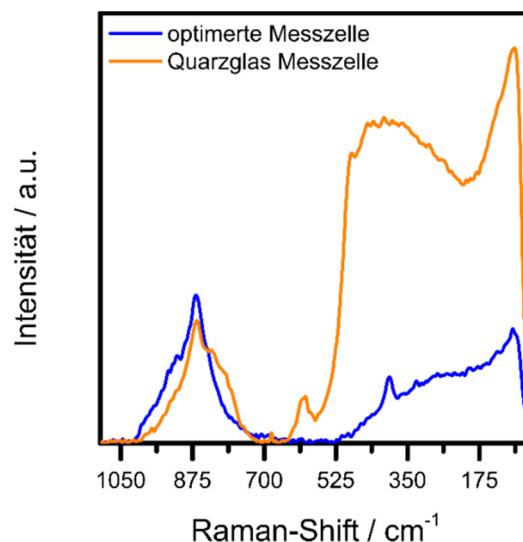
### Vergleich zwischen *operando* Messzelle und senkrechten Rohrreaktor

Für die Beurteilung der Relevanz der *operando* Daten in Bezug auf das Aktivitätsverhalten des Katalysators in einem Rohrreaktor wurde eine vergleichende Messung der Reaktortypen durchgeführt. Hierbei wurde die selektive Oxidation von Methacrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid (Stöchiometrie:  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ) in der optimierten *operando* Messzelle und einem senkrechten Quarzglasrohrreaktor untersucht. Der senkrechte Quarzglasrohrreaktor wurde in vergangenen Arbeiten [21-23, 26, 28, 155-158, 170] für Aktivitätsmessungen genutzt und wird daher zum Vergleich herangezogen. Der Vergleich soll das Rohrreaktorverhalten der optimierten *operando* Messzelle verifizieren.

Der Vergleich der Performance-Werte (siehe Abbildung 5-11) der unterschiedlichen Reaktortypen zeigt, dass die optimierte *operando* Messzelle das Reaktionsumfeld eines Rohrreaktors korrekt widerspiegelt. Die beobachteten Methacroleinumsätze unterscheiden sich um 5 % voneinander und ist damit bei einem absoluten Fehler von 0,1 % signifikant. Der erhöhte Umsatz im Quarzglasrohr wird auf die erhöhte Wandtemperatur des Quarzglasreaktors infolge des erhöhten Wärmewiderstands zurückgeführt (vergleiche Kapitel 5.2.2). Der Unterschied der Selektivitäten von 5 % ist bei einem absoluten Fehler von 6 % vernachlässigbar. Die Selektivitäten sind im Rahmen der Messunsicherheit unbeeinflusst. Des Weiteren können sich das geänderte Temperatur- und Strömungsprofil der optimierten *operando* Messzelle auf das Umsatz/Selektivitätsverhalten des Katalysators auswirken.

### Vergleich Raman-Signal unter *operando* Bedingungen

Abschließend werden die spektroskopischen Eigenschaften der optimierten Messzelle in einer *operando* Raman-Messung untersucht. Hierbei wurde die selektive Oxidation von Methacrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid (Stöchiometrie:  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 5-12 dargestellt. Diese zeigen die *operando* Raman-Spektren des Mischoxidkatalysators im Quarzglasreaktor und der optimierten Messzelle mit  $\text{MgF}_2$ -Messfenster.



**Abbildung 5-12:** Vergleich der unnormierten *operando* Raman-Signale des Mischoxidkatalysators am Beispiel der selektiven Oxidation von Methacrolein an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  (Feed:  $\varphi(\text{MAC}) = 5 \text{ vol.-%}$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 10 \text{ %}$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 7 \text{ vol.-%}$ , Inert:  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP),  $T(\text{Reaktor}) = 300 \text{ °C}$ ).

Im Falle des Quarzglasreaktors wird im Wellenzahlenbereich von 700 bis  $50 \text{ cm}^{-1}$  ein sprunghafter Anstieg der Raman-Intensität beobachtet. Dieser kommt durch die Überlagerung der Raman-Signale des Mischoxids und des Quarzglases zu Stande (vergleiche Abbildung 4-6).



---

Die Verwendung von  $\text{MgF}_2$  als Sichtfenster erweist sich in diesem Zusammenhang als vorteilhaft. Eine Überlagerung relevanter Signale durch Quarzglas wird verhindert, sodass aussagekräftige Spektren ohne den Einfluss von Quarzglas gewonnen werden können. Weiterhin konnte durch das optimierte Design die Signalintensität verbessert werden.

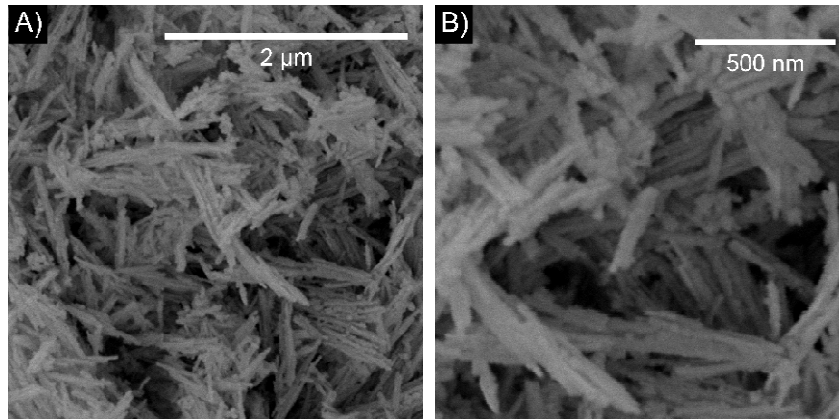
### 5.3 Zusammenfassung – Optimierung *operando* Messzelle

Für die orts aufgelöste Untersuchung der selektiven Oxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden wurde eine *operando* Raman-Messzelle optimiert. Hierbei wurde die bisherige Quarzglas-messzelle durch eine Reaktorkammer mit Magnesiumfluoridfenster ersetzt. Die Optimierung war aufgrund der hohen Raman-Aktivität im Vergleich zu einem Mo/V/W-Mischoxid erforderlich. Durch den Austausch von Quarzglas durch Magnesiumfluorid wurde die Spektrenqualität unter *operando* Bedingungen deutlich verbessert. Die chemische Inertheit der Messzelle wurde in verschiedenen Leerrohrmessungen bestätigt. Weiterhin wurde eine vergleichende Aktivitätsmessung zwischen Messzelle und Rohrreaktor durchgeführt. Diese belegt, dass das Reaktionsumfeld eines Rohrreaktors durch die optimierte Messzelle korrekt wiedergegeben wird.

## 5.4 Ergebnisse und Diskussion – Modellsystem CeO<sub>2</sub>

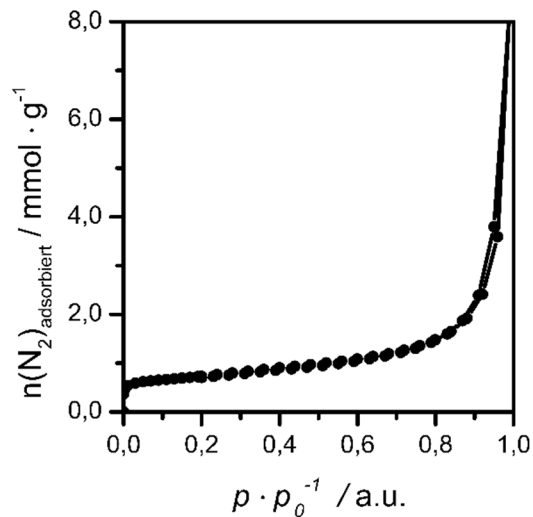
### 5.4.1 Charakterisierung – Modellkatalysator CeO<sub>2</sub>

Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatorprobe erfolgte unter Verwendung der in Kapitel 4.7.3 beschriebenen Methoden. Die HREM Untersuchung zeigt nadelförmige, nanoskalige Kristallite mit einer glatten Oberfläche (siehe Abbildung 5-13). Diese Beobachtung wird als erster Hinweis auf nicht-poröse Partikel gewertet.



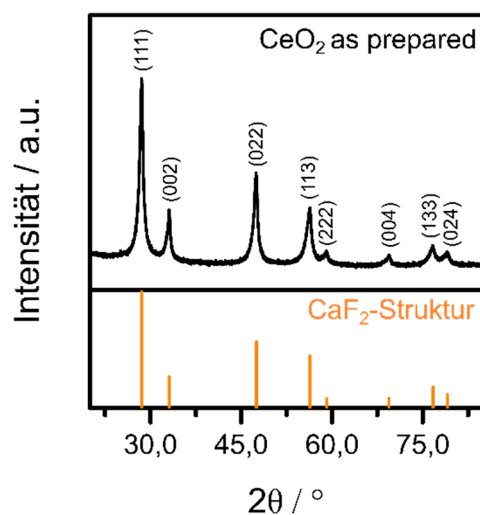
**Abbildung 5-13:** HREM-Aufnahmen des hydrothermal präparierten Ceroxides (A) 35000fache Vergrößerung, B) 80000fache Vergrößerung, Beschleunigungsspannung: 10 kV).

Der nicht-poröse Charakter der Partikel wird durch die durchgeführte Stickstoffpyhysisorption bestätigt (siehe Abbildung 5-14). Der Verlauf der Adsorptionsisotherme entspricht dem einer Typ II Isotherme, die nicht-porösen oder makroporösen Partikeln zugeordnet wird. Zusätzlich weist der Verlauf der Isotherme eine sehr schmale Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast auf. Die Form der Hysterese entspricht der einer Typ H3-Hysterese und ist charakteristisch für makroporöse oder Agglomerate nicht-poröser Partikel <sup>[171]</sup>. Die Hysterese ist eine Folge der auftretenden intrapartikulären Kapillarkondensation. In Kombination mit den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie handelt es sich bei dem hergestellten Katalysator somit um nicht-poröse, nanoskalige, nadelförmige Kristallite. Die Katalysatoroberfläche nach dem BET Modell beträgt 58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.



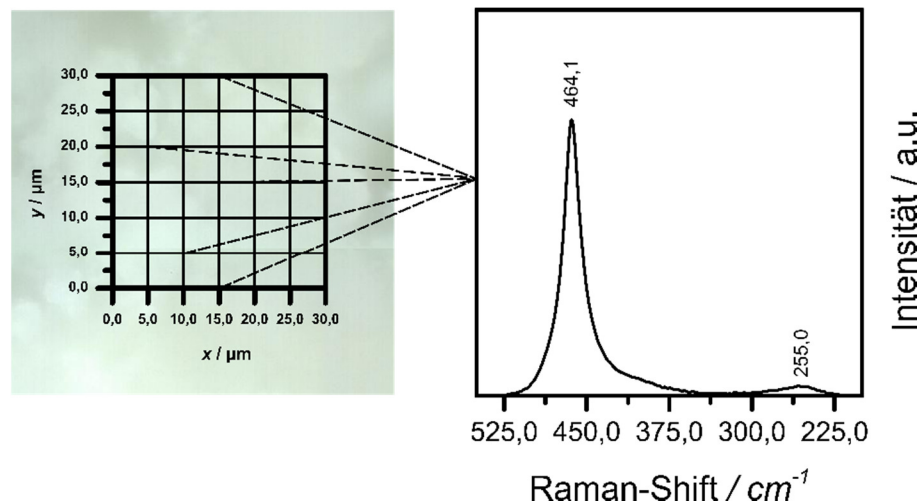
**Abbildung 5-14:** Adsorptionsisotherme des hydrothermal präparierten Ceroxids. Die Katalysatoroberfläche beträgt nach dem BET-Modell  $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Die Untersuchung der Festkörperstruktur mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (siehe Abbildung 5-15) zeigt, dass es sich bei dem präparierten Katalysator um phasenreines kubisches Ceroxid in der Fluoritstruktur handelt (Raumgruppe:  $Fm\bar{3}m$ ). Anhand der Reflexe wurde eine Gitterkonstante von  $4,985 \text{ \AA}$  ermittelt. Der Katalysator weist, trotz seiner nanoskaligen Partikel scharfe Reflexe im Pulverdiffraktogramm auf. Diese Beobachtung deutet auf eine hohe Kristallinität der Partikel hin.



**Abbildung 5-15:** Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie des hydrothermal präparierten Ceroxids im Vergleich mit Literaturdaten <sup>[82]</sup>.

Die Ramanspektroskopische Untersuchung bestätigt die Strukturanalyse durch Pulverdiffraktometrie. Der hergestellte Katalysator weist im Wellenzahlenbereich von 500 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  zwei charakteristische Signale auf, die eindeutig der  $\text{CaF}_2$ -Struktur zugeordnet werden können. Die beobachteten Signale werden entsprechend der Literatur <sup>[88]</sup> der  $\text{F}_{2\text{G}}$ -Bande ( $\tilde{\nu} = 464 \text{ cm}^{-1}$ ) und dem O-Ce<sub>surface</sub>-Signal ( $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet. Die orts aufgelöste Untersuchung bestätigt die zuvor im XRD beobachtete Phasenreinheit. Es sind keine lokal abhängigen Änderungen im Raman-Spektrum festzustellen.



**Abbildung 5-16:** *Ex situ* Raman-Untersuchung des hergestellten hydrothermal präparierten Ceroxids ( $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ ).

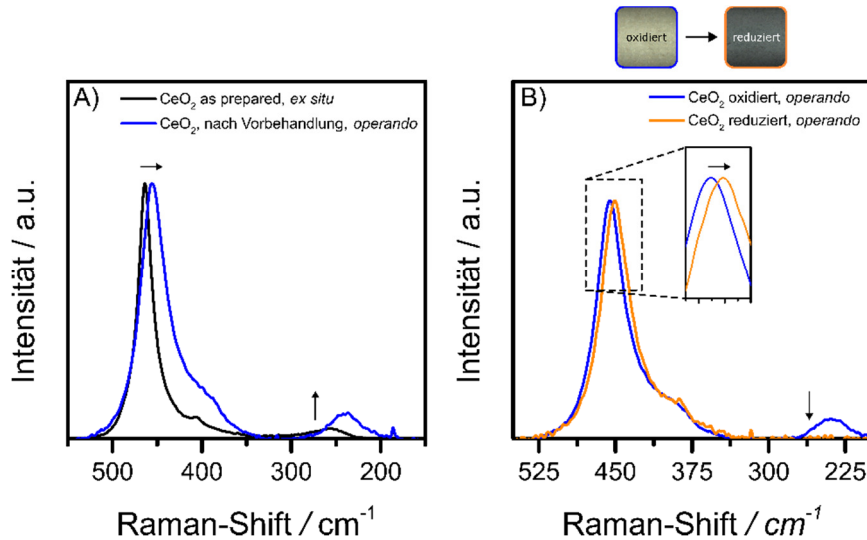
Zusammenfassend handelt es sich beim dem hergestellten Modellkatalysator um einen nanoskaligen, hochkristallinen, phasenreinen, nadelförmigen und homogenen Ceroxid. Die gezeigten Ergebnisse zur Charakterisierung stimmen mit der Literatur <sup>[90-91]</sup> überein.

#### 5.4.2 Voruntersuchung $\text{CeO}_2$ – Verhalten unter oxidativen und reduktiven Bedingungen

Im Rahmen der Voruntersuchung wird das Verhalten des Katalysators in oxidativer ( $\text{O}_2$ ) und reduktiver ( $\text{H}_2$ ) Atmosphäre mittels *operando* Raman-Spektroskopie untersucht. Der Katalysator wurde gemäß Literatur <sup>[87]</sup> in einer Sauerstoffatmosphäre vorbehandelt. Nach Abschluss der Vorbehandlung wurde nach 2 h von oxidativen auf reduktive Bedingungen gewechselt. Die charakteristischen Signale des  $\text{CeO}_2$  änderten sich dabei in Abhängigkeit der herrschenden Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 5-17). Infolge der Vorbehandlung wird zunächst eine Rotverschiebung des gesamten Raman-Spektrums von  $\text{CeO}_2$  beobachtet.

Die  $F_{2G}$ -Bande wandert von  $\tilde{\nu} = 464 \text{ cm}^{-1}$  zu  $\tilde{\nu} = 456 \text{ cm}^{-1}$ , während das  $O\text{-Ce}_{\text{surface}}$ -Signal von  $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$  zu  $\tilde{\nu} = 240 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen verschoben wird. Neben der Verschiebung wird eine Verbreiterung der  $F_{2G}$ -Bande beobachtet.

Die Halbwertsbreite FWHM der  $F_{2G}$ -Bande nimmt von 19 auf 31 zu. Weiterhin steigt die Intensität des  $O\text{-Ce}_{\text{surface}}$ -Signal stark an.



**Abbildung 5-17:** A) Einfluss der Vorbehandlung auf das Raman-Spektrum von  $\text{CeO}_2$ , B) Vergleich der *operando* Raman-Spektren von oxidierten und reduzierten  $\text{CeO}_2$  bei einer Reaktortemperatur von  $480^\circ\text{C}$  ( $\lambda_{\text{Laser}}=532 \text{ nm}$ ).

Die Verschiebung der Raman-Signale nach Abschluss der Vorbehandlung kann auf eine thermische Ausdehnung des Kristallgitters zurückgeführt werden <sup>[87]</sup>. Diese bewirkt eine Zunahme des Bindungsabstandes der Metall-Sauerstoffbindungen, sodass eine Rotverschiebung der Raman-Signale zu beobachten ist. Die Verbreiterung der  $F_{2G}$ -Bande ist eine Folge von Phonon-Phonon-Wechselwirkungen bei erhöhten Temperaturen <sup>[87, 172]</sup>.

Die starke Zunahme des  $\text{Ce-O}_{\text{surface}}$ -Signals lässt sich auf die Reoxidation intrinsischer Sauerstoffleerstellen der Ceroxid-Oberfläche zurückführen. Die hydrothermal präparierten Ceroxidnadeln weisen im Vergleich zu anderen Morphologien, wie Kubus und Polyeder, eine hohe intrinsische Anzahl an Sauerstoffleerstellen auf <sup>[91]</sup>.

Mit Einsetzen der Reduktion durch Wasserstoff wird eine zusätzliche Rotverschiebung der  $F_{2G}$ -Bande beobachtet. Gleichzeitig wird das  $O\text{-Ce}_{\text{surface}}$ -Signal vollständig abgebaut. Diese Änderungen werden auf makroskopischer Ebene durch einen Farbwechsel der Probe von ursprünglich blass gelb zu grau begleitet. Die zusätzliche Rotverschiebung der  $F_{2G}$ -Bande ist eine Folge der Ausdehnung des Kristallgitters durch die Reduktion von  $\text{Ce}^{+IV}$  zu  $\text{Ce}^{+III}$ . In Folge der Ladungsübertragung auf Ce kommt es zu einer Zunahme des Ionenradius von  $0,98 \text{ \AA}$  auf  $1,14 \text{ \AA}$

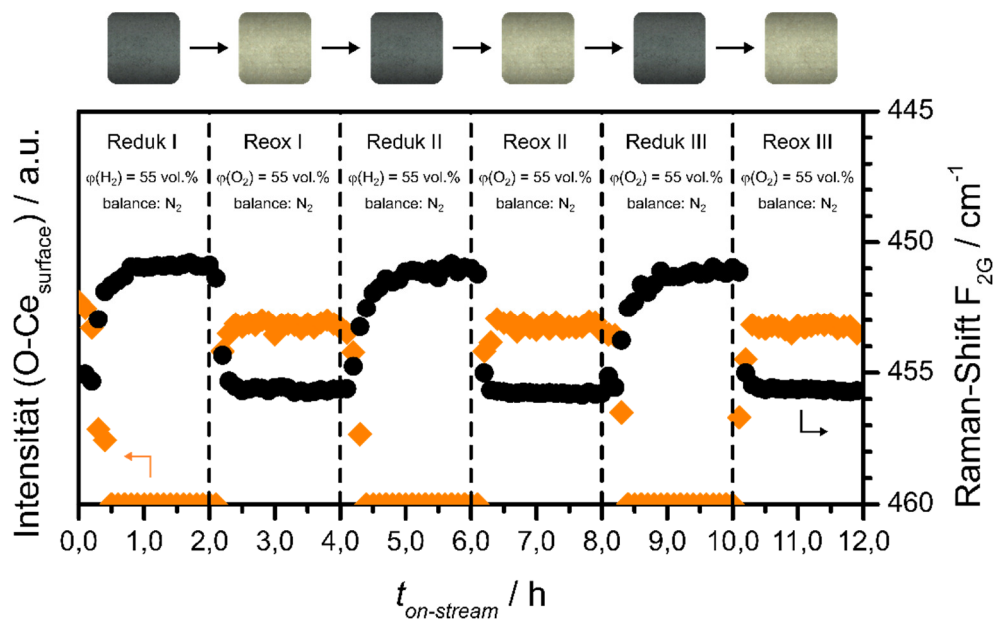
<sup>[88]</sup>.

Dadurch nimmt der Bindungsabstand der Metallsauerstoffbindung weiter zu und die  $F_{2G}$ -Bande wird zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Reduktionsprozess bewirkt keine Strukturänderung. Ceroxid verbleibt unter den untersuchten Reaktionsbedingungen in der kubischen  $\text{CaF}_2$ -Struktur. Die beschriebenen Ergebnisse stimmen mit der angegebenen Literatur überein. Mit Hilfe des durchgeführten Experiments wurden sowohl die  $F_{2G}$ -Bande, als auch das  $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ -Signal als redox-sensitive Raman-Signale identifiziert.

### 5.4.3 Verifizierung I $\text{CeO}_2$ – Verhalten bei zyklischer Fahrweise

Im folgenden Schritt wird die redox-Stabilität des Katalysators überprüft. Zu diesem Zweck wird eine zeitaufgelöste *operando* Raman-Messung mit zyklischer Fahrweise durchgeführt. Dabei wird in regelmäßigen Zeitabständen von 2 h insgesamt 3-mal zwischen reduktiven ( $\text{H}_2$ ) und oxidativen Bedingungen ( $\text{O}_2$ ) gewechselt. Die Untersuchung dient darüber hinaus zur Validierung der identifizierten redox-sensiblen Raman-Signale.

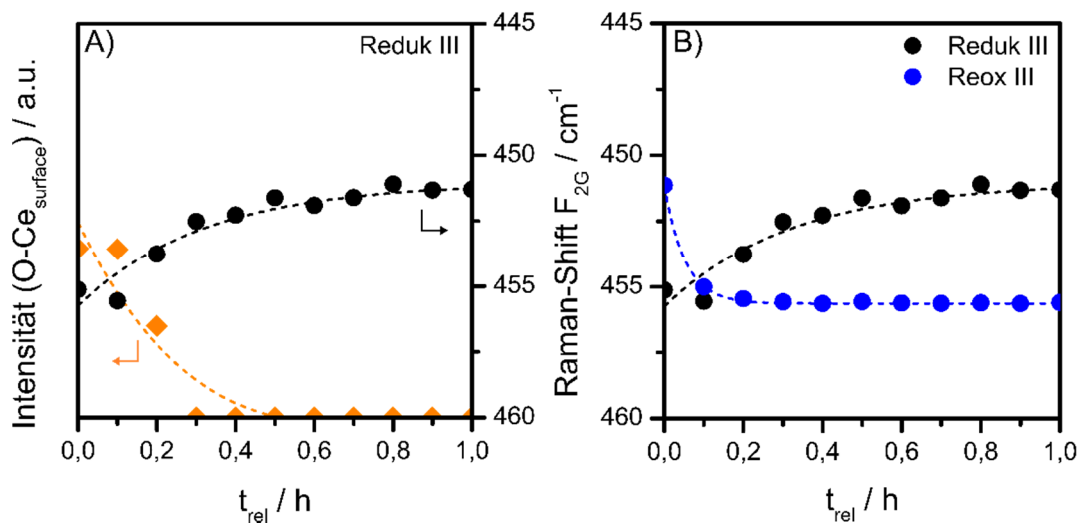
Unter reduktiven Bedingungen wird das  $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ -Signal innerhalb von 30 min vollständig abgebaut, während die  $F_{2G}$ -Bande vergleichsweise langsam zu niedrigeren Wellenzahlen wandert (siehe Abbildung 5-18). Diese Beobachtung deutet auf eine schnelle Reduktion der Ceroxid-Oberfläche hin. Die zunehmende Reduktion des Bulks setzt dagegen erst nach Reduktion der Oberfläche ein (siehe Abbildung 5-19). Auf makroskopischer Ebene ist ein Farbwechsel von blass gelb zu grau beobachten.



**Abbildung 5-18:** Übersicht der zeitlichen Entwicklung der  $F_{2G}$ -Bande und der Signalintensität des  $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ -Signals bei zyklischer Fahrweise ( $T = 480^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Laser}} = 532\text{ nm}$ )

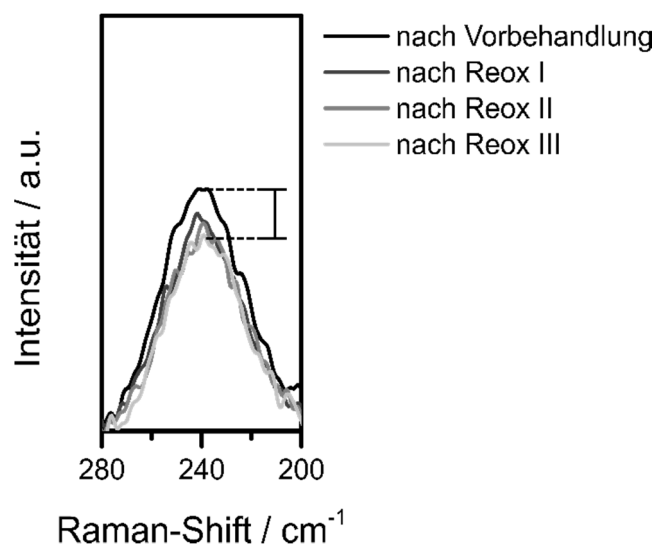
Die Reduktion der Oberfläche führt zur Ausbildung eines Festkörpersauerstoffgradienten zwischen Oberfläche und Katalysatorbulk. Dieser wird durch den Transport von Sauerstoff zur Oberfläche ausgeglichen. Dadurch kommt es zu einer indirekten Reoxidation reduzierter Oberflächenzentren durch Bulksauerstoff. Der Transportvorgang spiegelt sich im exponentiellen Verlauf des  $F_{2G}$ -Bandenshifts wider. Infolge der Bulkdifffusion wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion verringert.

Nach 2 h ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen der Gradient zwischen dem Reduktionsgrad der Oberfläche und des Katalysatorbulks ausgeglichen. Der Reduktionsprozess ist somit abgeschlossen. Mit dem Wechsel von Wasserstoff zu Sauerstoff bewegt sich die  $F_{2G}$ -Bande zur Ausgangsposition zurück, während das  $O-Ce_{\text{surface}}$  Signal an Intensität zunimmt. Gleichzeitig färbt sich der Katalysator wieder von grau zu blass gelb. Ein Vergleich der Bandendriffs der  $F_{2G}$ -Bande von Reduktion und Reoxidation zeigt, dass die Reoxidation deutlich schneller verläuft als die Reduktion (siehe Abbildung 5-19). Ursache hierfür sind unter anderem die unterschiedlichen Energiebarrieren von Reduktion und Oxidation von  $CeO_2$ . Die Aktivierungsenergie der Reduktion von Ceroxid durch Wasserstoff wird in der Literatur mit Werten von 101 bis 221  $\text{kJ mol}^{-1}$  [173-175] angegeben. Diese ist im Vergleich zur Aktivierungsenergie der Reoxidation von reduzierten Ceroxid durch Sauerstoff um ein vielfaches größer ( $E_{A,\text{Red}} - E_{A,\text{Ox}} \approx 196 \text{ kJ mol}^{-1}$  [176]).



**Abbildung 5-19:** A) Vergleich der zeitlichen Entwicklung von Oberflächen- und Bulkreduktion in der dritten Reduktionsphase für einen Zeitraum von 1h, B) Vergleich der Bulkreduktion und Oxidation auf Basis der zeitlichen Entwicklung der  $F_{2G}$ -Bande im dritten redox-Zyklus für einen Zeitraum von 1h ( $T(\text{Reaktor}) = 480^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ ).

Der Vergleich der Signalintensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signales zwischen den einzelnen Reoxidationsphasen zeigt eine geringe Abnahme der Intensität zwischen Reoxidation I und Reoxidation II (siehe Abbildung 5-20). Das beschriebene *operando* Experiment mit zyklischer Fahrweise wurde bei einer Temperatur von 480 °C durchgeführt. Oberhalb von 400 °C wurde unter reduktiven Bedingungen in verschiedene Arbeiten <sup>[77, 86, 172, 177]</sup> eine Abnahme der Katalysatoroberfläche von Ceroxid beobachtet. Folglich wird die Abnahme der Intensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals mit einer geringen Abnahme der Katalysatoroberfläche in Verbindung gebracht. In den darauffolgenden Zyklus wurde keine weitere Veränderung beobachtet, sodass der Katalysator als stabil betrachtet wurde.



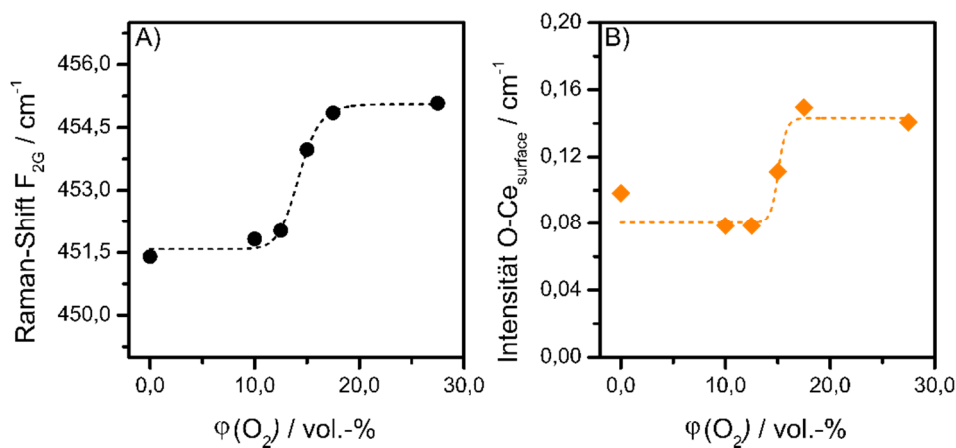
**Abbildung 5-20:** Vergleich der Intensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals zwischen den einzelnen Reoxidationsphasen (T(Reaktor) = 480°C,  $\lambda_{\text{Laser}}$  = 532 nm)

Zusammenfassend stimmen die dargestellten Ergebnisse mit der angegebenen Literatur überein. Durch Anwendung der Zyklenfahrweise konnten die redox-sensiblen Raman-Signale zunächst verifiziert und die redox-Stabilität des Katalysators nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde bestätigt, dass durch die Verschiebung der F<sub>2G</sub>-Bande und der Intensitätsänderung des O-Ce<sub>surface</sub> Signals Bulk- und Oberflächenreduktionsprozesse getrennt voneinander mit Hilfe der Raman-Spektroskopie beobachtet werden können.



#### 5.4.4 Verifizierung II CeO<sub>2</sub> – Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Sauerstoffkapazität

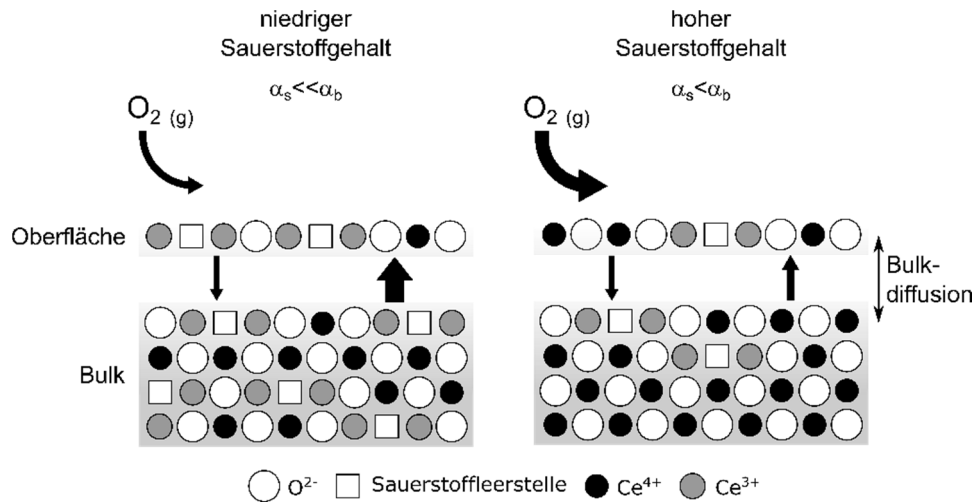
Der Reduktionsgrad der CeO<sub>2-x</sub> Phase wird durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflusst. Bisherige Untersuchungen zur Thermodynamik der Reduktion von Ceroxid verwendeten Thermogravimetrie oder Coloumetrie und die Messung der elektronischen Leitfähigkeit zur Quantifizierung von Sauerstoffleerstellen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks [178]. Im folgenden Versuch wird untersucht, inwieweit der Reduktionsgrad von CeO<sub>2</sub> durch die Lage der F<sub>2G</sub>-Bande und der Intensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals abgeschätzt werden kann. Die Ergebnisse aus der vorhergehenden zyklischen Untersuchung liefern hierzu bereits einen ersten Hinweis. Die Position der F<sub>2G</sub>-Bande ändert sich in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts des Katalysators. Dieser Zusammenhang wird durch die Variation des Sauerstoffanteils im Feedgas genauer untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 5-21 dargestellt.



**Abbildung 5-21:** Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses auf die Sauerstoffkapazität von CeO<sub>2</sub> (T(Reaktor) = 480 °C,  $\phi(\text{H}_2)$  = 55 vol.-%, Inert: N<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{Laser}}$  = 532 nm).

Mit steigendem Sauerstoffanteil wird bei beiden Raman Signalen ein sigmodaler Kurvenverlauf beobachtet. Beim direkten Vergleich der Sauerstoffkonzentration fällt auf, dass die Reoxidation der Oberfläche von Ceroxid oberhalb von 12,5 vol.-% Sauerstoff einsetzt, während hier schon eine leichte Reoxidation des Bulks zu beobachten ist. Die zeitverzögerte Reoxidation von Oberfläche und Bulk deutet darauf hin, dass Sauerstoff aus der Gasphase an der Oberfläche dissoziiert und direkt in den Bulk transportiert wird. Durch die Dissoziation von Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche kommt es zur Ausbildung eines Sauerstoffgradienten zwischen Katalysatoroberfläche und -bulk. Dieser wird durch den Transport zu Sauerstoffleerstellen im Katalysatorbulk ausgeglichen.

Anhand dieser Beobachtung lässt sich ein einfaches Reaktionsmodell zur Beschreibung der Abhängigkeit der Sauerstoffkapazität von Ceroxid und des Sauerstoffanteils im Feedgas aufstellen (siehe Abbildung 5-22).



**Abbildung 5-22:** Einfaches Modell zur Beschreibung des Einflusses des Sauerstoffanteils auf die Sauerstoffkapazität von  $\text{CeO}_2$  in der Einfahrphase ( $\alpha_s$  = Reduktionsgrad Oberfläche,  $\alpha_b$  = Reduktionsgrad Bulk).

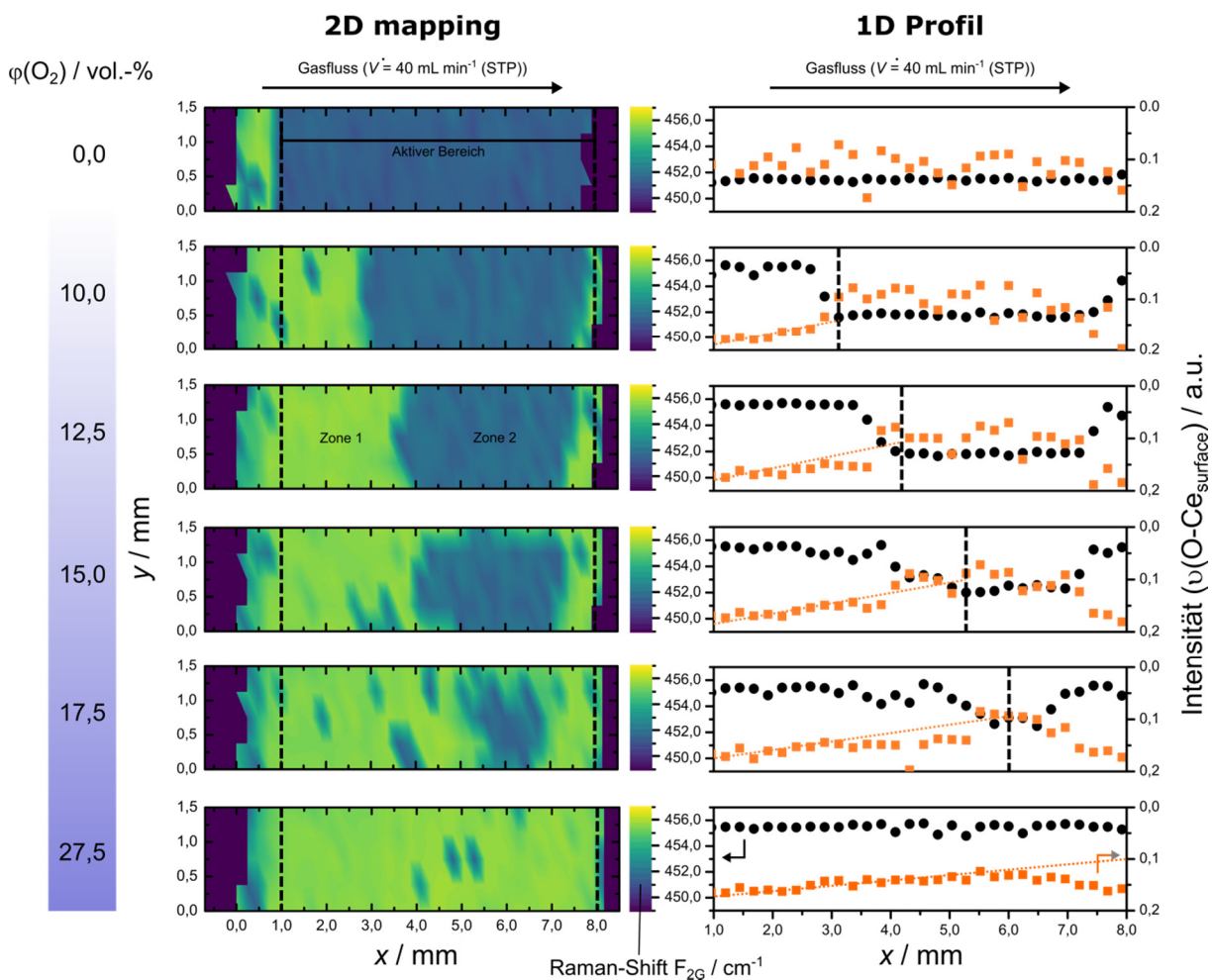
Die Reoxidation reduzierter aktiver Zentren in Ceroxid kann auf direkten Weg über Gasphasensauerstoff oder aufgrund der Sauerstoffmobilität im Festkörper indirekt durch Bulksauerstoff erfolgen. Die indirekte Reoxidation durch Bulksauerstoff erfolgt aufgrund der Festkörperdiffusion langsamer als die direkte Reoxidation. Mit Einsetzen der chemischen Reaktion wird die Oberfläche von Ceroxid reduziert. Die Änderung des chemischen Potentials an der Oberfläche bewirkt den Transport von Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk. Die freigesetzte Sauerstoffmenge aus dem Katalysatorbulk ist abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Feedgas. Mit steigendem Sauerstoffanteil wird die direkte Reoxidation beschleunigt und der Reduktionsgrad der Oberfläche sinkt. Dadurch wird weniger Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk freigesetzt (siehe Abbildung 5-22).

Im stationären Zustand stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Oberflächen- und Bulkreduktionsgrad ein. Der beobachtete Reduktionsgrad unter stationären Bedingungen hängt von den Einfahrbedingungen ab. Das Gleichgewicht bleibt stabil, solange Sauerstoff kontinuierlich nachgeführt wird. Eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts. Die Folge ist die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustands, der sich durch einen geänderten Reduktionsgrad äußert. Ceroxid agiert somit als Sauerstoffpuffer. Die Menge der freigesetzten Sauerstoffmenge hängt vom Sauerstoffpartialdruck im zugeführten Feedgas ab.

Alles in allem konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Bandenposition der  $F_{2G}$ -Bande und der Signalintensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals mittels *operando* Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die gewonnenen Ergebnisse bilden die Grundlage zur Interpretation der folgenden orts aufgelösten Messung im stationären Zustand.

#### 5.4.5 *In situ* mapping unter *operando* Bedingungen CeO<sub>2</sub>

Im abschließenden Versuch wird ein *in situ* mapping unter *operando* Bedingungen der kontrollierten Knallgasreaktion an Ceroxid für verschiedene H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnisse durchgeführt. Hierbei werden mögliche lokale Änderungen des Reduktionsgrads entlang der Katalysatorschüttung auf Basis der Lage der  $F_{2G}$ -Bande und Signalintensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals beurteilt. Die Ergebnisse der orts aufgelösten Messung geben einen tiefen Einblick in die Funktionsweise eines *bulk* CeO<sub>2</sub>-Katalysators (siehe Abbildung 5-23).



**Abbildung 5-23:** Übersicht Ergebnisse *in situ* Mapping unter *operando* Bedingungen für verschiedene H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnisse an CeO<sub>2</sub>. Die 1D Profile wurden aus den radialen Mittelwerten der Spektren an der jeweiligen x-Position berechnet (T(Reaktor) = 480 °C,  $\phi(\text{H}_2) = 55,0$  vol.-%, Inert: N<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{Laser}} = 532$  nm).

---

Unter reduktiven Bedingungen kann anhand der Lage der  $F_{2G}$ -Bande ein aktiver Bereich von  $x = 1 - 8$  mm identifiziert werden. Innerhalb dieser aktiven Zone liegt die  $F_{2G}$ -Bande bei einer Wellenzahl von  $451\text{ cm}^{-1}$ . Wohingegen sich die  $F_{2G}$ -Bande im Eingangsbereich bei  $455\text{ cm}^{-1}$  befindet. Das bedeutet, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen im Eingangsbereich keine Reduktion des  $\text{CeO}_2$ -Bulks erfolgt. Diese Beobachtung wird auf den Temperaturunterschied des einströmenden Reaktionsgases und der Katalysatorschüttung zurückgeführt.

Das Reaktionsgas wird durch die Betriebstemperatur der beheizten Zuleitungen auf  $170\text{ °C}$  erwärmt, während die Temperatur der Katalysatorschüttung bereits  $480\text{ °C}$  beträgt. Durch das Eintreten des vergleichsweise kalten Reaktionsgases kühlt die Katalysatorschüttung im Eingangsbereich so stark ab, dass keine Umsetzung von Wasserstoff erfolgt. Entlang der Flussrichtung nimmt die Temperatur im Feedgas durch den Austausch mit der Katalysatoroberfläche und Reaktorwand zu, sodass die eigentliche chemische Reaktion nach einer kurzen Einlaufstrecke von  $1\text{ mm}$  einsetzt. Innerhalb der aktiven Zone kommt es zur Umsetzung der Oberflächensauerstoffatome und einer Reduktion des  $\text{CeO}_2$ -Bulks. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Feedgas bilden sich zwei Zonen im aktiven Bereich aus (Zone 1 und Zone 2). Die Zonen unterschieden sich hinsichtlich der Bulkreduktionsgrade

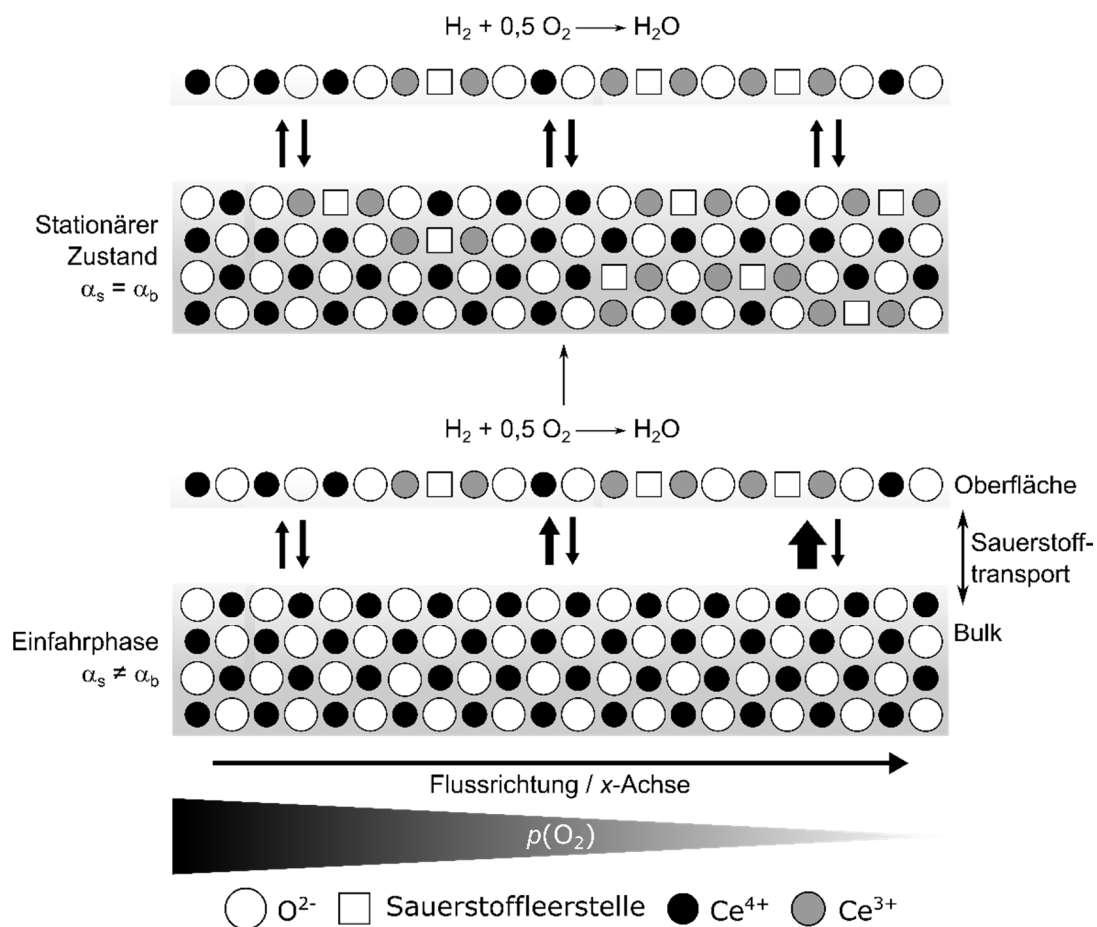
In Zone 1 erfolgt die Umsetzung von Wasserstoff durch den Ausbau von Oberflächensauerstoffatomen. Die reduzierten Zentren werden durch den Gasphasensauerstoff direkt reoxidiert und es wird kein Sauerstoff aus dem Bulk zur Oberfläche transportiert. Dies lässt sich auf die stetige Abnahme der Signalintensität des  $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ -Signals zurückführen, während die Lage der  $F_{2G}$ -Bande in diesem Bereich konstant bleibt. In Zone 2 kommt es zu einer Reduktion des Bulks. Ursache hierfür ist die Abnahme des Sauerstoffgehalts im Feedgas entlang der Katalysatorschüttung in Folge der kontrollierten Knallgasreaktion. Durch den Verbrauch des Gasphasensauerstoffs nimmt die Geschwindigkeit der direkten Reoxidation ab. Die aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche werden nicht vollständig reoxidiert, sodass sich ein Gradient zwischen dem Reduktionsgrad der Oberfläche und dem Reduktionsgrad des Katalysatorbulks ausbildet. Dieser Gradient wird durch den Transport von Festkörpersauerstoff aus dem Katalysatorbulk zur Oberfläche ausgeglichen. In Folge der Bulkreduktion wird eine Verschiebung der  $F_{2G}$ -Bande im stationären Zustand beobachtet, während das  $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ -Signal vollständig verschwindet.

Mit steigendem Sauerstoffgehalt verlagert sich die Grenze zwischen Zone I und II in Richtung des Reaktorausgangs. Unter diesen Bedingungen steht eine ausreichende Menge an Gasphasensauerstoff zur Reoxidation der Oberfläche zur Verfügung. Der Bulkreduktionsgrad sinkt. Weiterhin fällt auf, dass sich eine weitere Zonengrenze am Reaktorausgang bildet, die sich entgegen der Flussrichtung zu bewegen scheint.

Dadurch kommt es bei einem Sauerstoffgehalt von 17,5 vol.-% zur Ausbildung eines klar abgegrenzten reduzierten Bereichs von 2 mm Länge. Möglicherweise wird dieses unerwartete Verhalten aufgrund von Wandeffekten (bspw. erhöhte Wandtemperatur) oder durch die Wirkung von Wasser als Oxidationsmittel im Ausgangsbereich verursacht. Reduziertes Ceroxid wirkt aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität als starkes Reduktionsmittel und ist in der Lage bei erhöhten Temperaturen Wasser zu reduzieren <sup>[175, 179]</sup>.



Durch das Zuführen von Wasserstoff und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis wird keine Bulkreduktion beobachtet. Anhand der Abnahme der Signalintensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals wird deutlich, dass lediglich die Oberflächensauerstoffatome an der ablaufenden Reaktion beteiligt sind. Die vorhandene Sauerstoffmenge reicht aus, um den Reduktionsgrad der Oberfläche und des Bulks auf gleichem Niveau zu halten. Die Beobachtungen können in einem einfachen Reaktionsmodell zusammengefasst werden (siehe Abbildung 5-24).



**Abbildung 5-24:** Einfaches Modell zum ortsabhängigen Einfluss des Sauerstoffanteils auf die Sauerstoffkapazität von  $\text{CeO}_2$ .

---

Mit Einsetzen der kontrollierten Knallgasreaktion an Ceroxid kommt es zur Ausbildung eines Gradienten zwischen Oberfläche und Bulk. In Folge der Sauerstoffabnahme durch die Umsetzung von Wasserstoff und Reoxidation der Katalysatoroberfläche nimmt der Sauerstoffpartialdruck in Flussrichtung ab. Dadurch kommt es in der Einfahrphase zur Ausbildung lokal abhängiger Reduktionsgrade. Mit Erreichen des stationären Zustands stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Katalysatorbulk ein. Aufgrund der lokalen Änderung der Reaktionsbedingungen entlang der Katalysatorschüttung wird im stationären Zustand ein Festkörpersauerstoffgradient in Flussrichtung beobachtet. Die Ausprägung des Sauerstoffgradienten ist abhängig vom Partialdruck des Sauerstoffs im Feedgas.

## 5.5 Zusammenfassung – Modellsystem CeO<sub>2</sub>

Am Beispiel der kontrollierten Knallgasreaktion von Ceroxid wurde eine Vorgehensweise zur Identifizierung redox-sensitiver Raman-Signale für die Untersuchung von Metalloxidkatalysatoren unter *operando* Bedingungen verifiziert. Durch Anwendung dieser Methode wurde in Übereinstimmung mit der aktuellen Literatur die F<sub>2G</sub>-Bande bei  $\tilde{\nu} = 464 \text{ cm}^{-1}$  und O-Ce<sub>surface</sub>-Signal bei  $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$  als redox-sensitive Signale identifiziert. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente bestätigen die Abhängigkeit zwischen dem Reduktionsgrad des CeO<sub>2</sub>-Bulk und der Lage der F<sub>2G</sub>-Bande. Der Reduktionsgrad der Oberfläche kann durch die Intensität des O-Ce<sub>surface</sub>-Signals verfolgt werden. Dies konnte unter anderem durch die Untersuchung der Knallgasreaktion an CeO<sub>2</sub> für verschiedene H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnisse bestätigt werden.

Auf Basis der redox sensitiven Signale wurde eine chemische Kartierung unter *operando* Bedingungen im stationären Zustand für verschiedene H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnisse durchgeführt. Die durchgeführte Kartierung ermöglichte einen Einblick in die Arbeitsweise eines *bulk* CeO<sub>2</sub>-Katalysators. Die Ergebnisse zeigen ein ortsabhängiges Zusammenspiel zwischen dem Bulkreduktionsgrad des CeO<sub>2</sub>-Katalysators und dem Sauerstoffanteil im Feedgas. Mit steigendem Sauerstoffanteil bildeten sich im Katalysatorbett zwei klar differenzierte Bereiche heraus, die sich hinsichtlich des Bulkreduktionsgrades stark voneinander unterschieden. Die resultierenden Bulkreduktionsgrade im stationären Zustand lassen darauf schließen, dass es in der Einfahrphase zu einer ortsabhängigen Beteiligung des Katalysatorbulks kommt.

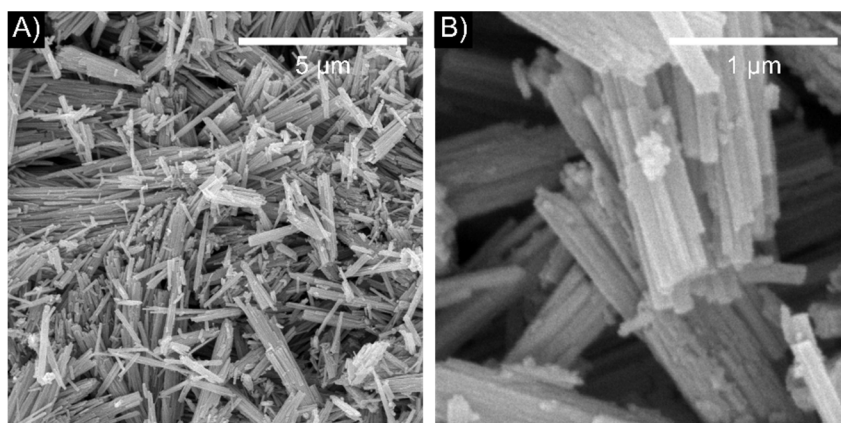
Alles in allem konnte der vorgestellte *operando*-Raman-Aufbau zur orts aufgelösten Untersuchung von Metalloxidkatalysatoren unter prozessrelevanten Bedingungen erfolgreich validiert werden. Die entwickelte Methode erlaubt eine sichere Identifizierung redox-sensitiver Raman-Signale.



## 5.6 Modellsystem $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

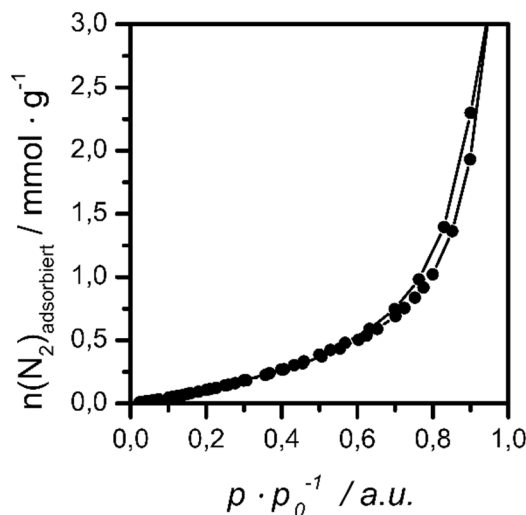
### 5.6.1 Charakterisierung – $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Die Charakterisierung des Modellkatalysators erfolgte unter Verwendung der in Abschnitt 4.7.3 beschriebenen Methoden. Die HREM-Untersuchung gibt Aufschluss über die Morphologie des synthetisierten Mischoxidkatalysators (siehe Abbildung 5-25). Das hydrothermal präparierte Mo/V/W-Mischoxid besteht im Wesentlichen aus nadelförmigen, nanoskaligen Kristalliten. Diese zeichnen sich durch eine glatte Oberfläche aus.



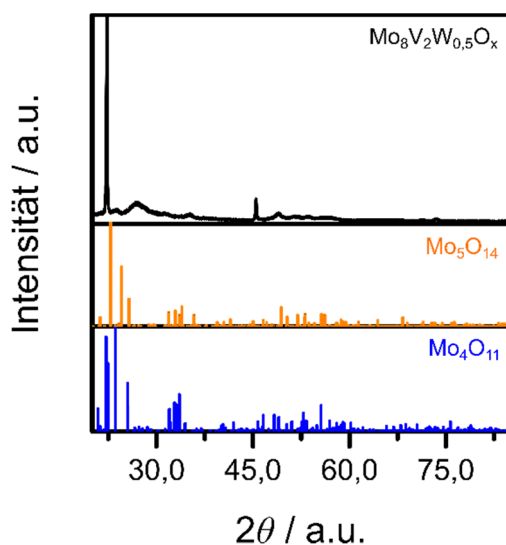
**Abbildung 5-25:** HREM-Aufnahmen des hydrothermal präparierten Mischoxides  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  (A) 10000fache Vergrößerung, B) 50000fache Vergrößerung, Beschleunigungsspannung: 10 kV).

Für die Bestimmung der Katalysatoroberfläche und der Porosität des Mischoxides wurde eine Stickstoffphysisorption durchgeführt (siehe Abbildung 5-26). Die ermittelte Oberfläche nach dem BET-Modell beträgt  $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Der Verlauf der Adsorptionsisotherme entspricht einer Isotherme des Typs II, wie sie bei rein oder nicht-makroporösen Partikeln beobachtet wird. Die experimentell bestimmte Isotherme weist zusätzlich eine schmale Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast auf. Die Hysterese kann dem Typ H3 zugeordnet werden und ist charakteristisch für makroporöse oder Agglomerate nichtporöser Partikel <sup>[171]</sup>. In Kombination mit dem Befund aus der Elektronenmikroskopie handelt es sich somit um nicht-poröse nadelförmige, nanoskalige Kristallite. Die Hysterese ist auf die Bildung von Hohlräumen, die durch die Anlagerung der Kristallite entstehen, zurückzuführen. Innerhalb dieser Hohlräume kommt es zur Kapillarkondensation.



**Abbildung 5-26:** Adsorptionsisotherme des hydrothermal präparierten Mischoxides  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Die Katalysatoroberfläche beträgt nach dem BET-Modell  $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

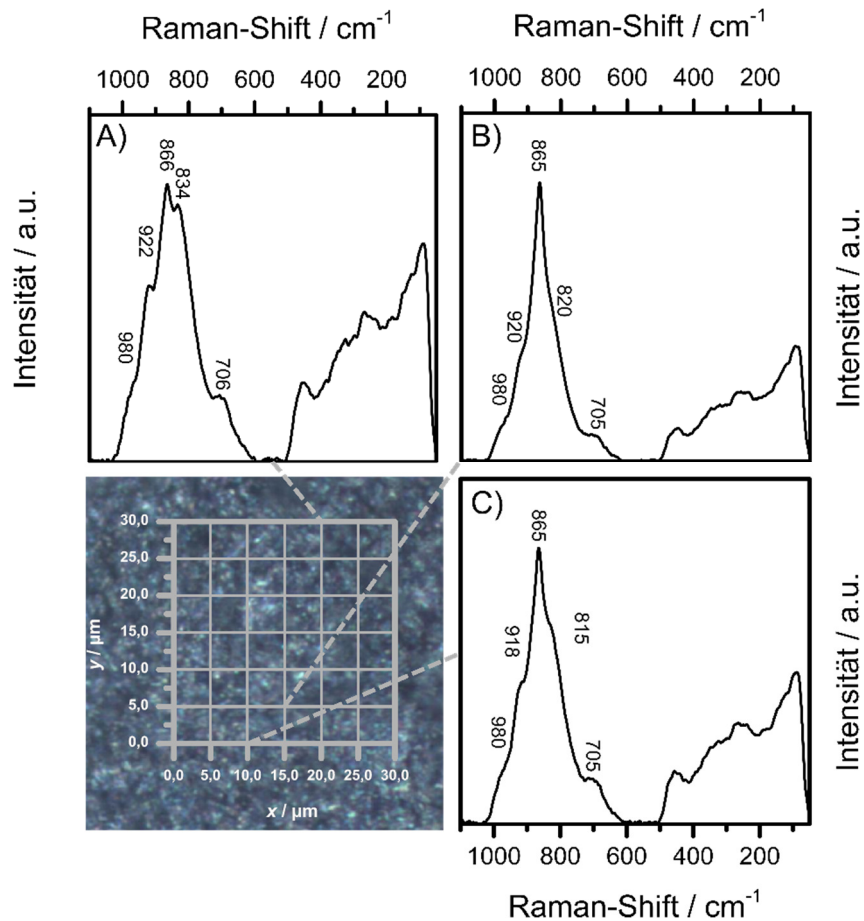
Nach der Untersuchung der makroskopischen Eigenschaften des Mischoxides erfolgt die Untersuchung der Festkörperstruktur auf atomarer Ebene. Die Bestimmung der Festkörperstruktur erfolgte mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie (siehe Abbildung 5-27). Die Untersuchung bestätigt zunächst die Präsenz von Nanokristalliten. Das Pulverdiffraktogramm weist eine hohe Anzahl von breiten, unscharfen Reflexen auf. Ein Vergleich mit literaturbekannten aktiven Phasen für die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure zeigt, unter Berücksichtigung der abweichenden Komposition, Übereinstimmungen mit dem hergestellten Mischoxid [7, 180]. Eine genaue Zuordnung der Reflexe ist aufgrund der Nanokristallinität nicht möglich.



**Abbildung 5-27:** Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie des hydrothermal präparierten Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  im Vergleich mit Literaturdaten bekannter aktiver Phasen [130-131]



Die Bestimmung der Festkörperstruktur wurde durch eine orts aufgelöste Raman-spektroskopische Untersuchung ergänzt (siehe Abbildung 5-28). Der hergestellte Mischoxid-katalysator weist eine strukturelle Heterogenität auf atomarer Ebene auf. Diese ist eine Folge des komplexen Phasenverhaltens von ternären Mischoxiden (vgl. Kapitel 3.3.3).

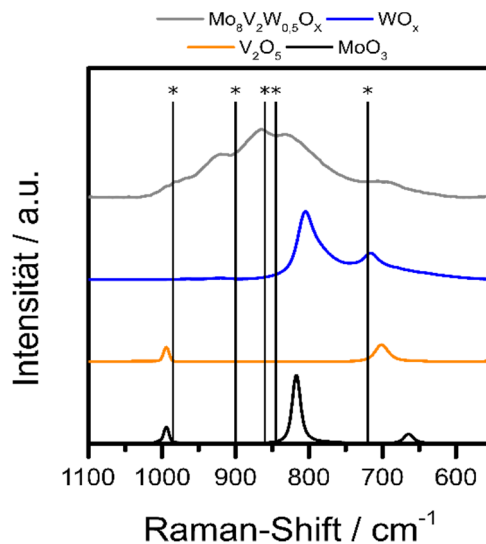


**Abbildung 5-28:** *Ex situ* Raman-Untersuchung des hergestellten hydrothermal präparierten Mischoxides  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  als Funktion des Ortes ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ).

**Tabelle 5-2:** Vergleich der experimentellen Raman-Daten von  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  mit der Literatur ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ).

$\tilde{\nu}(\text{A})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}(\text{B})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}(\text{C})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}_5\text{O}_{14})^{[165]}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}_4\text{O}_{11})^{[163-164]}$ / $\text{cm}^{-1}$
980	980	980	985-970	985
922	920	918	900	907
866	865	865	860-850	-
-	-	-	845	843
834	820	815	-	835
706	705	705	720-710	790
-	-	-	-	744

Insgesamt wurden drei charakteristische Typen identifiziert. Die allgemeine Form der beobachteten Spektren ist vergleichbar mit literaturbekannten Raman-Spektren von industriell eingesetzten Mischoxidkatalysatoren [7, 108, 138] und können dem  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Typ zugeordnet werden (siehe Tabelle 5-2). Die Signale sind im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen sprühgetrockneten Mischoxidkatalysatoren verbreitert. Ursache hierfür ist die Nanokristallinität des hydrothermal präparierten Katalysators. Weiterhin unterscheiden sich die Formen der Raman-Signale der drei charakteristischen Spektren im Wellenzahlenbereich der M-O-Schwingungen (1100 bis 550  $\text{cm}^{-1}$ ), sowie die Intensität des Raman-Hintergrunds (550 bis 500  $\text{cm}^{-1}$ ). Allgemein setzt sich das Raman-Signal eines Mischoxidkatalysators aus den Raman-Signalen verschiedener  $\text{MoO}_x$ -Strukturtypen, wie bspw.  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{MoO}_2$  zusammen [138, 165]. Darüber hinaus ist die Lage der M-O-Banden der Übergangsmetalle Mo, V, W von weiteren Faktoren abhängig. Zum einen befinden sich die M-O Signale der Metalloxyd-komponenten in einem ähnlichen Frequenzbereich (siehe Abbildung 5-29). Zum anderen wird die Lage der M-O-Signale durch örtliche Einflüsse, wie die Koordinationssphäre und -geometrie, beeinflusst [108, 165]. Da die Koordinationssphäre und -geometrie vom Metallsauerstoffverhältnis abhängen, können die beobachteten Unterschiede auf eine Änderung des lokalen Metall-/Sauerstoffverhältnisses zurückgeführt werden.

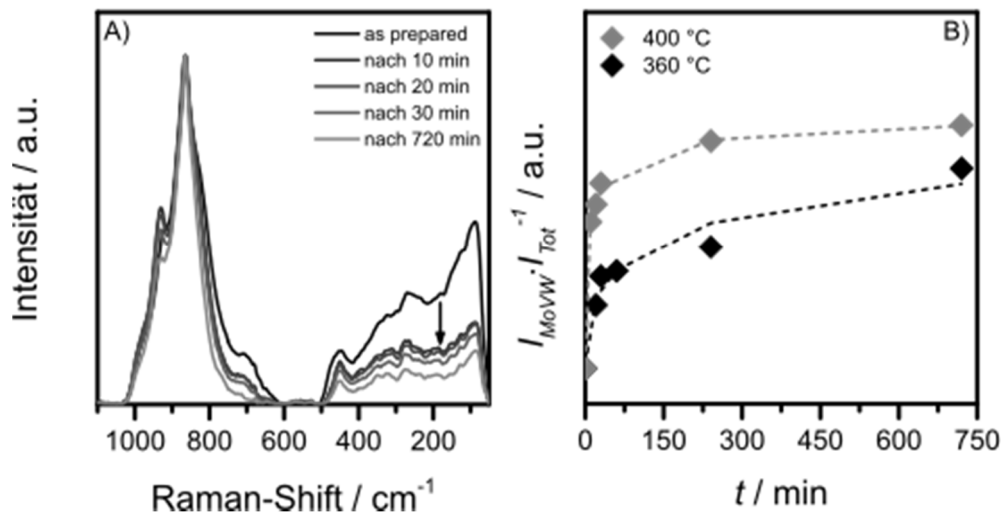


**Abbildung 5-29:** *Ex situ* Vergleich der Metallsauerstoffsignale von  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  und den reinen Oxiden der Übergangsmetalle, sowie den Signalen der  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase (\*) [7, 138] ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ).

Zusammenfassend handelt es sich bei dem hydrothermal präparierten Katalysator um ein nanoskaliges, nicht-poröses, nadelförmiges Mo/V/W-Mischoxid. Die Festkörperstruktur ist mit der eines industriell eingesetzten Mischoxides vergleichbar.

### 5.6.2 Voruntersuchung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ – Verhalten in einer oxidativen Atmosphäre

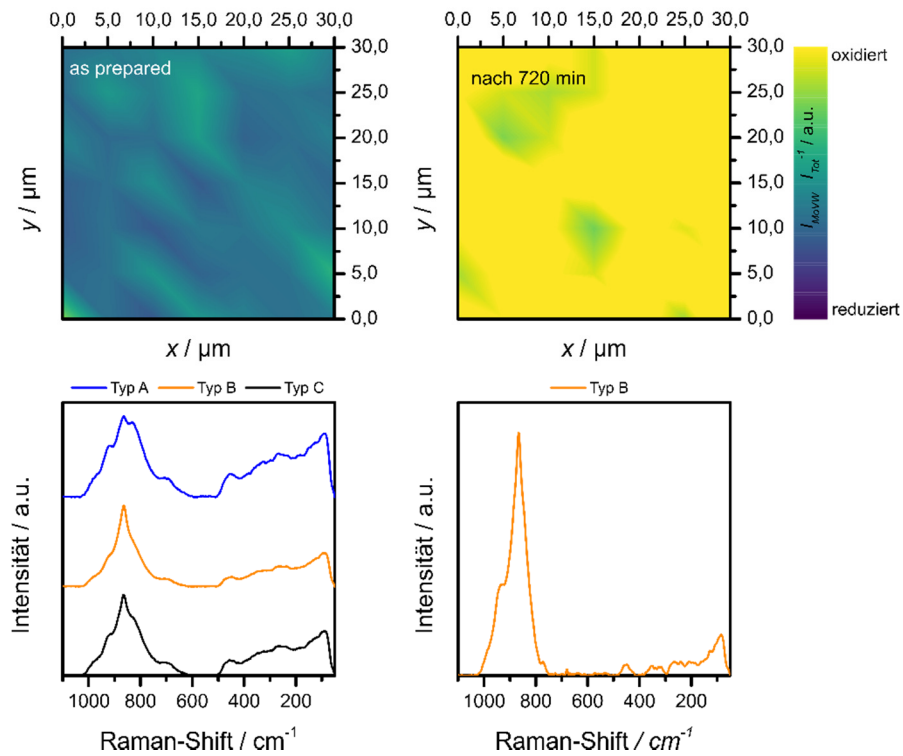
Das Verhalten des hydrothermal präparierten Mo/V/W-Mischoxidkatalysators in einer oxidativen Atmosphäre wurde im Rahmen eines Batch-Experiments untersucht. Hierfür wurde der Katalysator entsprechend der Versuchsdurchführung (siehe 4.5.1) in einen Batch-Reaktor gegeben und in einer Sauerstoffatmosphäre erwärmt. Die Reaktion wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten gestoppt. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen eine klare Korrelation zwischen Reaktionsdauer und Intensität des Raman-Hintergrunds (siehe Abbildung 5-30). Die Intensität des Raman-Hintergrundes nimmt mit steigender Reaktionsdauer ab. Durch die ablaufende Oxidation werden die Sauerstoffleerstellen des Katalysators besetzt, folglich nimmt die Anzahl der freien Elektronen im Leitungsband durch die Bildung kovalenter M-O-Bindungen ab. Es kommt zu einer Änderung der elektronischen Eigenschaften, sodass der Raman-Streuquerschnitt mit steigender Reaktionszeit zunimmt. Dies spiegelt sich auch in der zeitlichen Entwicklung des spektralen Verhältnisses  $I_{\text{MoVW}}/I_{\text{Tot}}^{-1}$  wider. Das spektrale Verhältnis nimmt mit steigender Reaktionsdauer zu. Der Verlauf entspricht einer Sättigungskurve, da der Katalysator nur eine begrenzte Menge an Sauerstoff aufnehmen kann. Die Oxidation des Katalysators wird durch die Erhöhung der Temperatur beschleunigt.



**Abbildung 5-30:** A) Vergleich der *ex situ* Spektren von  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  nach Abbruch der Reoxidation im Batch-Reaktor ( $\lambda_{\text{laser}} = 633\text{nm}$ ). B): Zeitlichen Entwicklung des spektralen Verhältnisses  $I_{\text{MoVW}}/I_{\text{Tot}}^{-1}$ .

Eine orts aufgelöste Untersuchung der behandelten Katalysatorproben zeigt eine Abnahme der molekularen Heterogenität des Mischoxides mit steigender Reaktionsdauer (siehe Abbildung 5-31). Die lokalen Unterschiede im spektralen Verhältnis passen sich an, gleichzeitig nimmt die Anzahl charakteristischer Raman-Linien ab.

Wie bereits erwähnt kommt es in Folge der Oxidation des Katalysators zu einer Besetzung der Sauerstoffleerstellen und damit zu einer Änderung des Metall-Sauerstoff-Verhältnisses. In Folge dessen ändern sich die Besetzung der Koordinationssphären- und die Koordinationsgeometrien der Metallsauerstoffbindungen, sodass geringere Änderungen im Mo/V/W-Signalbereich zu beobachten sind.

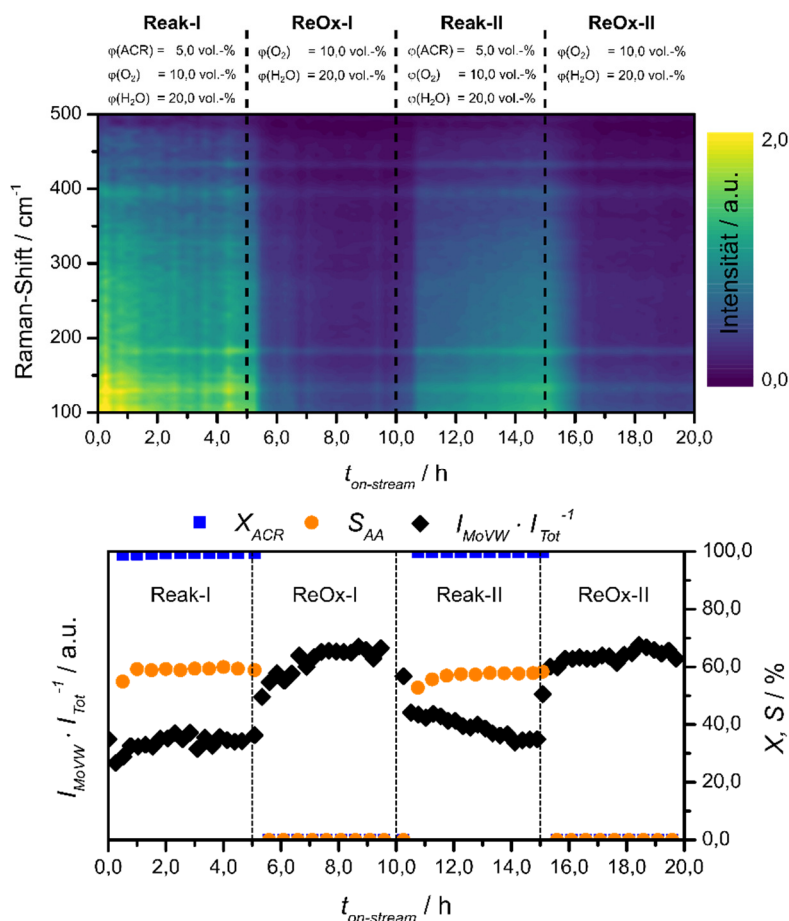


**Abbildung 5-31:** Ortsangelöster *ex situ* Vergleich der Batch Katalysatorproben (*as prepared* und nach  $t$ (Oxidation) = 720 min,  $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ,  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Bei den dargestellten Spektren handelt es sich um die häufigsten Raman-Spektren an den 49 Messpunkten.

Die Voruntersuchung zeigt, dass auf Basis des spektralen Verhältnisses Änderungen im Reduktionsgrad des Katalysators mittels Raman-Spektroskopie detektiert werden können. Es besteht eine klare Korrelation zwischen der Anzahl der Sauerstoffleerstellen und den elektronischen Eigenschaften des hydrothermal präparierten Mischoxides. Diese spiegelt sich im Raman-Hintergrund des Spektrums wider. Die Raman-Spektroskopie detektiert selbst kleine Änderungen im Reduktionsgrad, wie sich an der durchgeführten Versuchsreihe erkennen lässt. Sie zeichnet sich somit durch eine hohe Sensitivität bei der Detektion von Sauerstoffleerstellen und Metallsauerstoffbindungen aus.

### 5.6.3 Verifizierung I $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ – Verhalten bei zyklischer Fahrweise

Für die Untersuchung des RedOx-Verhaltens wurde eine zeitaufgelöste *operando* Raman Messung mit zyklischer Fahrweise durchgeführt. Dabei wurde in einem zeitlichen Intervall von 5 h zwischen Reaktions- und Reoxidationsbedingungen (siehe Abbildung 4-12) mehrfach gewechselt. Die resultierenden Ergebnisse geben einen detaillierten Einblick in das RedOx-Verhalten, sowie die RedOx-Stabilität des Katalysators (siehe Abbildung 5-32).



**Abbildung 5-32:** Ergebnisse zur Untersuchung des Verhaltens unter zyklischer Fahrweise für  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Oben: zeitliche Entwicklung des Raman-Hintergrunds, Unten: Zeitliche Entwicklung des spektralen Verhältnisses  $I_{\text{MoVW}} / I_{\text{Tot}}^{-1}$  und der Aktivitäts-/Selektivitätswerte ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ,  $T(\text{Reaktor}) = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die spektroskopische Messung erfolgte in der Mitte des Katalysatorbetts.

Mit Einsetzen der selektiven Oxidation von Acrolein wird infolge der Reduktion des Katalysators ein Anstieg des Raman-Hintergrunds beobachtet. Dabei kommt es innerhalb des ersten Reaktionszyklus (*Reak-I*) zu unregelmäßigen Änderungen des spektralen Verhältnisses  $I_{\text{MoVW}} / I_{\text{Tot}}^{-1}$ . Der Katalysator wird durch die einsetzende Reaktion stark reduziert. Gleichzeitig nimmt die Selektivität zu Acrylsäure zu. Nach 2 h nähert sich das spektrale Verhältnis einem konstanten Wert an und die Reaktion verläuft stationär.

---

Unter Reoxidationsbedingungen (*ReOx-I*) wird bei Abwesenheit von Acrolein eine Abnahme des Raman-Hintergrundes beobachtet, das spektrale Verhältnis  $I_{\text{MoVW}} I_{\text{Tot}}^{-1}$  steigt an. Ursache ist die Besetzung der Sauerstoffleerstellen durch Gasphasensauerstoff. Die Reoxidation der aktiven Zentren führt zu einer Änderung der elektronischen Eigenschaften des Katalysators, die sich in der Entwicklung des Raman-Hintergrundes widerspiegelt. Mit dem erneuten Einsetzen der selektiven Oxidation (*Reak-II*) nimmt der Raman-Hintergrund mit steigender Reaktionsdauer zu. Das spektrale Verhältnis nimmt ab, während die Selektivität zu Acrylsäure zunimmt. Die Reduktion des Katalysators in *Reak-II* erfolgt deutlich langsamer als in *Reak-I*. Diese Beobachtung deutet auf eine stärkere Beteiligung des Katalysatorbulks hin. Entsprechend der Aktivitätsmessung erreicht die selektive Oxidation nach 3 h einen stationären Zustand. Der Festkörper wird weiter reduziert. Die anschließende Reoxidation (*ReOx-II*) verläuft ähnlich wie *ReOx-I*. Der reduzierte Katalysator wird durch den Gasphasensauerstoff wieder reoxidiert, der stationäre Zustand ist nach 5 h erreicht.

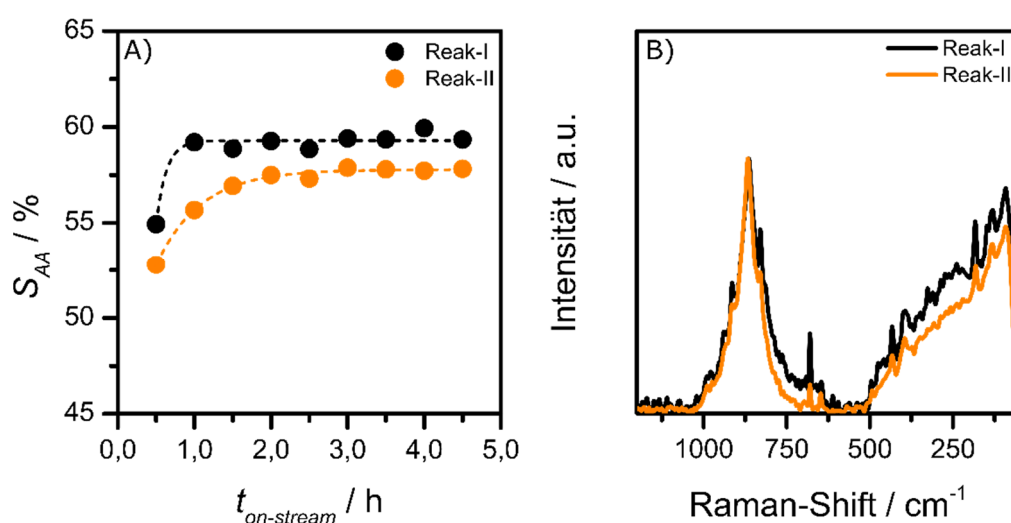
Ein Vergleich der jeweiligen Reaktions- und Reoxidationszyklen zeigt, dass sich die Reaktionszyklen im Gegensatz zu den Reoxidationszyklen deutlich voneinander unterscheiden. Ursache hierfür sind mögliche Einfahrprozesse, die innerhalb des ersten Reaktionszyklus beobachtet werden. Dieses Phänomen ist aus früheren Experimenten mit instationärer Reaktionsführung bekannt [30-31]. Auf mechanistischer Ebene wird das Einfahrverhalten durch den Abbau nicht-selektiver Sauerstoffspezies begründet. Der präparierte Mischoxidkatalysator enthält eine Reihe verschiedener Sauerstoffspezies, wie terminale Sauerstoffatome ( $\text{M}=\text{O}$ ), sowie ecken- und kantenverknüpfende Sauerstoffatome ( $\text{M}-\text{O}$ ,  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ ) (siehe Abbildung 3-13). Die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien und elektronischen Umgebungen haben eine unterschiedliche Aktivität der jeweiligen Sauerstoffspezies zur Folge. Allgemein wird davon ausgegangen, dass der Katalysator nach der Präparation eine bestimmte Menge an nicht-selektiven Sauerstoffspezies enthält. Diese werden durch die Totaloxidation von Acrolein abgebaut und der Katalysator somit in einen selektiven Zustand überführt. Dieses Verhalten kann durch den Anstieg der Selektivität bezüglich Acrylsäure innerhalb von *Reak-I* beobachtet werden.

Das Reduktionsverhalten des Katalysators in *Reak-II* kann unter Verwendung des postulierten *core-shell*-Modells (siehe 3.3.3) erläutert werden. Aufgrund der Differenzierung der Funktionalitäten von Katalysatoroberfläche und Katalysatorbulk muss zunächst zwischen einem Oberflächen- und einem Bulkreduktionsgrad unterschieden werden. Zu Beginn der Reaktionsphase *Reak-II* ist der Reduktionsgrad des Katalysators wegen der erfolgten Reoxidation deutlich erniedrigt im Vergleich zum Ausgangszustand von *Reak-I*. Dies lässt sich auf die verlangsamte Selektivitätszunahme in *Reak-II* zurückführen.

Acrolein wird innerhalb der ersten Stunde aufgrund der erhöhten Oberflächensauerstoffkonzentration überwiegend zu den Totaloxidaionsprodukten umgesetzt und die Katalysatoroberfläche reduziert. Dies spiegelt sich im Anstieg der Selektivität bezüglich Acrylsäure in Zyklus *Reak II* wider. Durch die Änderung des Sauerstoffgehalts der Oberfläche bildet sich ein Sauerstoffgradient zwischen Katalysatoroberfläche und -bulk aus. Dieser bewirkt eine Diffusion des Bulksauerstoffs zur Oberfläche.

Infolge des Ausgleiches von Oberflächen- und Bulkreduktionsgrad kommt es durch die Sauerstoffdiffusion im Festkörper zu einer verlangsamten Reduktion des Katalysators.

Zu Beginn von Zyklus *Reak-I* ist der Sauerstoffgehalt des Katalysators geringer. Der Ausgleich zwischen Oberfläche- und Katalysatorbulk erfolgt schneller. Die Beteiligung des Katalysatorbulks ist somit geringer. Diese Annahme wird durch den Vergleich der Raman-Spektren der jeweiligen Reaktionszyklen bestätigt. Die *operando* Spektren weisen keine strukturellen Unterschiede auf, sodass die Selektivitätsunterschiede auf die stärkere Beteiligung des Bulksauerstoffes in *Reak-II* zurückzuführen sind (siehe Abbildung 5-33).



**Abbildung 5-33:** A) Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Selektivitätswerte der Reaktionsphasen, B) Vergleich der *operando* Raman-Spektren am Ende der jeweiligen Reaktionsphase ( $t_{on-stream} = 4,75$  h,  $\lambda_{Laser} = 633$  nm,  $T(Reaktor) = 300$  °C).

Zusammenfassend bestätigt die zeitliche aufgelöste *operando* Raman-Untersuchung bei zyklischer Fahrweise einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Reduktionsgrad und dem Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten des Katalysators. Weiterhin verhält sich der Katalysator redox-stabil, sodass mögliche Änderungen im Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten eindeutig auf die Änderung des Reduktionsgrades des Katalysators zurückgeführt werden können.

#### 5.6.4 Verifizierung II $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ – Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die selektive Oxidation von Acrolein

Um die Auswirkungen der lokalen Änderungen der Reaktionsbedingungen entlang der Katalysatorschüttung besser beurteilen zu können, wurde der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die selektive Oxidation von Acrolein untersucht. Das durchgeführte Batchexperiment gibt einen ersten Hinweis auf den Ablauf der Reoxidation des reduzierten Mischoxids.

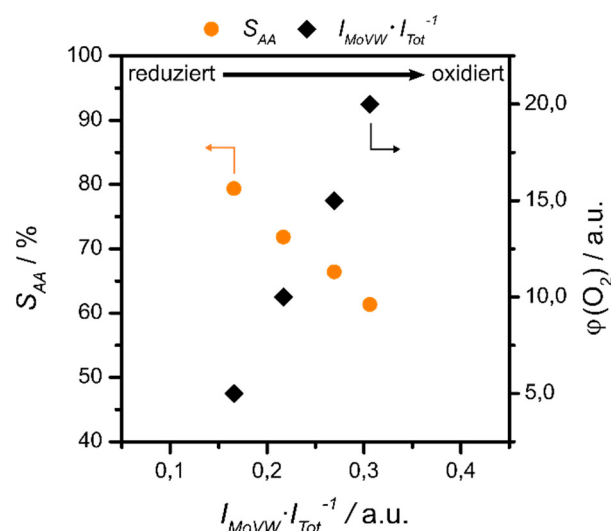
Die Zyklusmessung bestätigt einen Zusammenhang zwischen Reduktionsgrad und Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten des Katalysators. Dieser Zusammenhang wurde durch die Variation des Sauerstoffanteils im Feedgas im Anfangszustand genauer untersucht. Die Untersuchung zeigt zunächst, dass die Selektivität zu Acrylsäure mit steigenden Sauerstoffanteil abnimmt (siehe Tabelle 5-3). Der Acroleinumsatz bleibt davon nahezu unbeeinflusst.

**Tabelle 5-3:** Ergebnisse der Aktivitätsmessung zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die selektive Oxidation von Acrolein ( $T(\text{Reaktor}) = 300\text{ °C}$ ).

$\phi(\text{O}_2) / \text{vol.}\%$	$X_{\text{ACR}} / \%$	$S_{\text{AA}} / \%$
2,5	98	85
5,0	99	79
10,0	99	72
15,0	99	66
20,0	99	61

Bei einem konstanten Umsatz ( $X_{\text{ACR}} = 99\%$ ) besteht eine eindeutige Korrelation zwischen dem spektralen Verhältnis  $I_{\text{MoVW}} I_{\text{Tot}}^{-1}$  und den beobachteten Selektivitätswerten für Acrylsäure (siehe Abbildung 5-34). Die Selektivität von Acrylsäure nimmt bei konstanten Umsatz mit steigendem spektralem Verhältnis von 79 auf 61 % ab. Somit bewirkt ein niedriger Reduktionsgrad eine niedrige Selektivität zu Acrylsäure. Damit werden die Ergebnisse aus früheren Arbeiten basierend auf transienten Methoden und Isotopenaustauschexperimenten <sup>[15, 17-19, 21-24, 26, 28, 30, 155, 158, 181]</sup> durch die *operando* Raman-Untersuchung bestätigt.



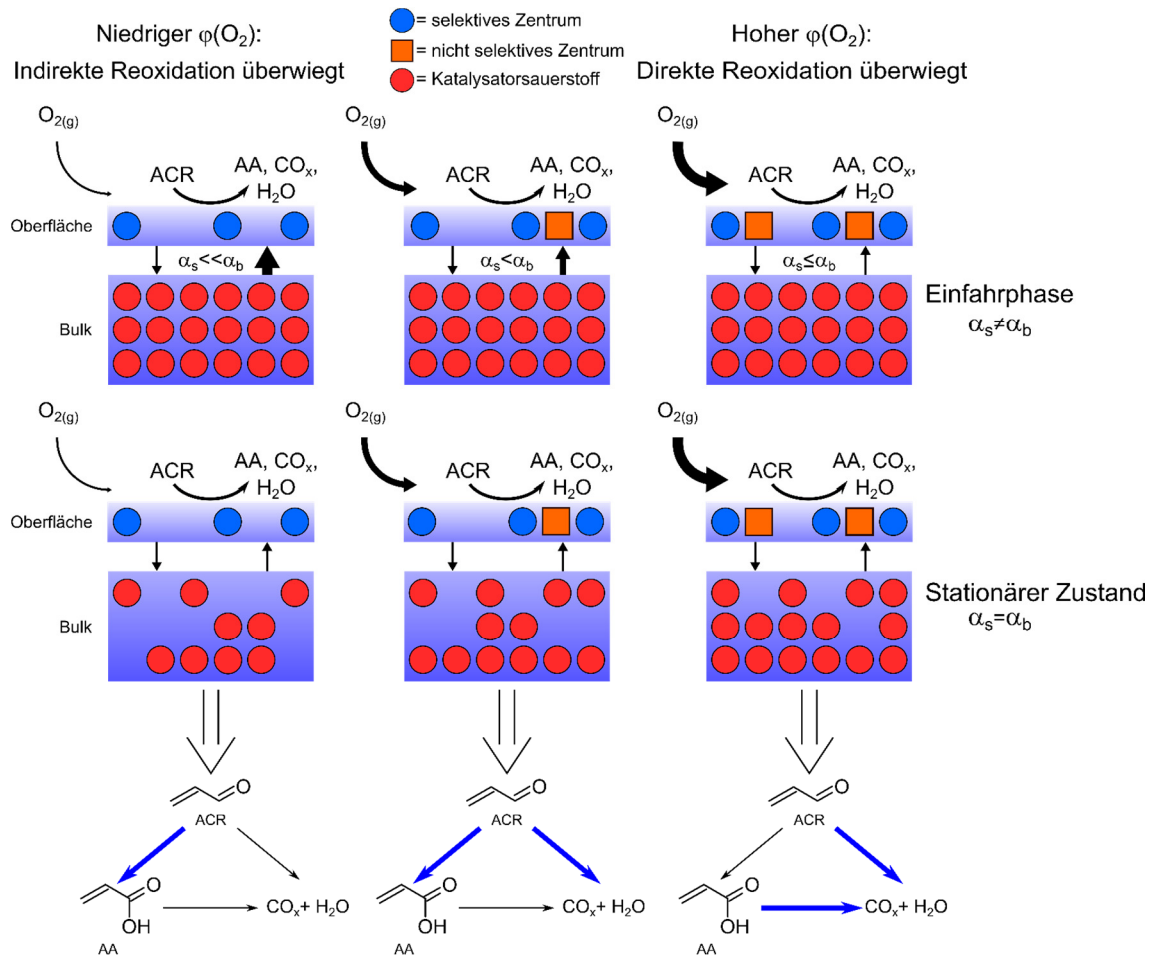


**Abbildung 5-34:** Entwicklung der Selektivitätswerte in Abhängigkeit des spektralen Verhältnisses bei konstanten Umsatz ( $X_{ACR} = 99 \%$ ,  $\lambda_{Laser} = 633 \text{ nm}$ ,  $T(\text{Reaktor}) = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Transiente Methoden, wie temperaturprogrammierte Reaktionszyklen und konzentrationsprogrammierte Pulsexperimente, ermöglichen den Zugang zu kinetischen Parametern der jeweiligen Reoxidationspfade <sup>[19, 26]</sup> (siehe Tabelle 5-4). Die direkte Reoxidation des aktiven Zentrums durch Gasphasensauerstoff verläuft um den Faktor 3,6 schneller als die indirekte Reoxidation durch Bulksauerstoff. Des Weiteren ist die indirekte Reoxidation durch Bulksauerstoff, aufgrund der Diffusion durch den Festkörper, mit einer höheren Energiebarriere behaftet. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse der *operando* Raman-Spektroskopie und den mechanistischen Untersuchungen aus Vorgängerarbeiten kann ein einfaches Modell zum Einfluss des Sauerstoffgehalts im Reaktionsgas auf die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure entwickelt werden (siehe Abbildung 5-35).

**Tabelle 5-4:** Vergleich kinetischer Parameter, der Selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure, sowie der direkten Reoxidation durch Gasphasensauerstoff und indirekten Reoxidation durch Bulksauerstoff (a): Temperaturprogrammierter Reaktionszyklus <sup>[19]</sup>, b): Konzentrationsprogrammierte Pulsreduktion <sup>[26]</sup>, Katalysator:  $\text{HT-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $T(\text{Reaktor}) = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Reaktion		Kinetik	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	$k_{0,i} / 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1)	$\text{ACR} + (\text{O})_s \rightarrow \text{AA} + ( )_s$	$r_1 = k_1 \cdot C_{ACR} \cdot C_{(O)s}$	60 <sup>a)</sup>	18 <sup>a)</sup>
2)	$( )_s + 0,5 \text{ O}_{2(g)} \rightarrow (\text{O})_s$	$r_2 = k_2 \cdot C_{( )_s} \cdot C_{(O_2)}$	79 <sup>a)</sup>	77 <sup>a)</sup>
3)	$( )_s + (\text{O})_B \leftrightarrow (\text{O})_s + ( )_B$	$r_3 = k_3 \cdot C_{( )_s} \cdot C_{(O)B}$	97 <sup>a)</sup>	21 <sup>a)</sup>
		$r_4 = k_4 \cdot C_{(O)s} \cdot C_{( )B}$	133 <sup>b)</sup>	-



**Abbildung 5-35:** Vereinfachte Modellvorstellung zum Einfluss des Sauerstoffanteils auf den Reduktionsgrad des Mischoxidkatalysators. Die Stärke der Pfeile entspricht dem Einfluss des Gasphasensauerstoffes bzw. des Katalysatorbulks ( $\alpha_s$  = Reduktionsgrad der Oberfläche,  $\alpha_b$  = Reduktionsgrad des Katalysatorbulks).

Der Mischoxidkatalysator verfügt an der Oberfläche über selektive Sauerstoffspezies, die eine Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure ermöglichen und über nicht selektive Spezies, die eine Totaloxidation von Acrolein und Acrylsäure begünstigen. Pulsexperimente von HEID zeigen, dass die Reoxidation der nicht selektiven Spezies langsamer verläuft <sup>[26]</sup>. Das Geschwindigkeitsverhältnis der Reoxidation der nicht selektiven Zentren im Vergleich zur selektiven Oxidation von Acrolein ist nicht bekannt.

Ausgehend von dieser Beobachtung wird angenommen, dass die Selektivitäten im stationären Zustand auf das Geschwindigkeitsverhältnis der Reoxidation der aktiven Zentren zur Reoxidation der nicht selektiven Spezies zurückzuführen ist. Die Reoxidation erfolgt sowohl über Gasphasensauerstoff als auch über den Katalysatorbulk.

---

Im Falle eines erhöhten Sauerstoffgehalts ( $\varphi(\text{O}_2) \geq 15 \text{ vol.-%}$ ), ist die verfügbare Sauerstoffmenge ausreichend für die Oxidation beider aktiver Zentren auf der Oberfläche des Katalysators, sodass eine bestimmte Anzahl an nicht selektiven Spezies auf dem Katalysator vorhanden ist. Acrolein kann zu Totaloxidaionsprodukten umgesetzt werden. Als Folge dessen wird eine niedrige Selektivität zu Acrylsäure beobachtet.

Durch die langsamere Reoxidation der nicht selektiven Zentren nimmt die Sauerstoffdichte an der Oberfläche ab. Die Selektivität zu Acrylsäure steigt, da die Wahrscheinlichkeit einer Folgeoxidation von Acrylsäure oder Totaloxidation von Acrolein sinkt.

Der beobachtete Reduktionsgrad des Katalysatorbults ist eine Folge der Einfahrbedingungen und spiegelt den Oberflächenreduktionsgrad wider.

Zu Beginn kommt es durch die Umsetzung von Acrolein an der Katalysatoroberfläche zum Ausbau von Oberflächensauerstoffen (siehe Abbildung 3-17). Im Falle eines niedrigen Sauerstoffgehalts ( $\varphi(\text{O}_2) \leq 5 \text{ vol.-%}$ ) wird die Oberfläche nicht ausreichend schnell durch Gasphasensauerstoff reoxidiert. Infolge dessen kommt es in der Anfangsphase der Reaktion zu einer Ausbildung eines Festkörpersauerstoffgradienten zwischen Oberfläche und Katalysatorbult. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Reoxidation der aktiven Zentren überwiegend auf indirekten Weg durch Bultsauerstoff. Im Laufe der Reaktion wird ein stationärer Zustand erreicht und die Differenz zwischen des Oberflächen- und Bultreduktionsgrades wird durch Bultdiffusion ausgeglichen.

Im Falle eines erhöhten Sauerstoffgehalts ( $\varphi(\text{O}_2) \geq 15 \text{ vol.-%}$ ), wird die Oberfläche um ein vielfaches schneller durch Gasphasensauerstoff reoxidiert. Unter diesen Bedingungen ist der Festkörpersauerstoffgradient zwischen Oberfläche und Bult nur schwach ausgeprägt. Unter der Annahme, dass der Katalysatorbult in der Einfahrphase höher oxidiert vorliegt als die Katalysatoroberfläche wird nur eine geringe Menge an Bultsauerstoff zur Oberfläche transportiert bis ein stationärer Zustand erreicht wird.

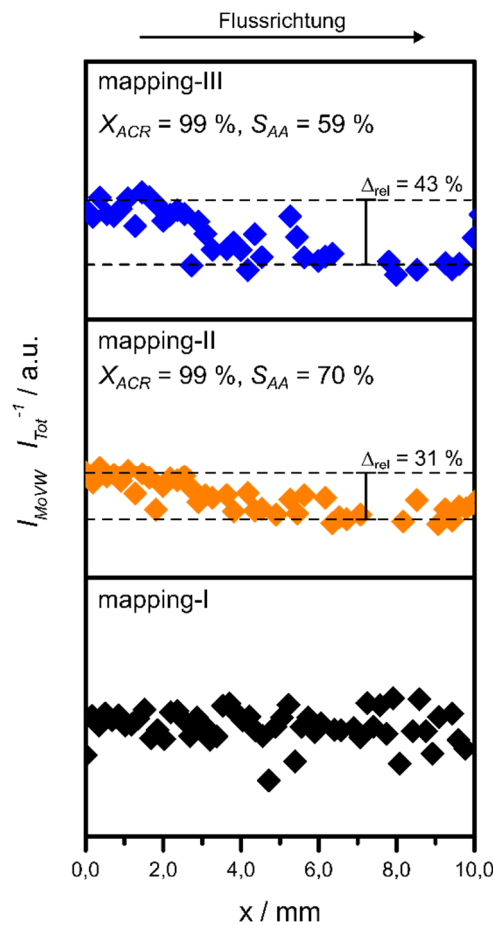
Zusammenfassend wurde ein direkter Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffanteil in der Gasphase und dem Reduktionsgrad des Katalysators mittels *operando* Raman-Spektroskopie nachgewiesen. Die Selektivität zu Acrylsäure wird durch das Verhältnis von selektiven und nicht selektiven Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche bestimmt. Dieses Verhältnis wird maßgeblich durch die verfügbare Menge an Gasphasensauerstoff beeinflusst.

### 5.6.5 *In situ* mapping unter *operando* Bedingungen $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Die orts aufgelöste Untersuchung gibt einen Einblick über die Auswirkungen der lokalen Änderungen auf den Verlauf des Reduktionsgrades entlang der axialen Katalysatorschüttung. Die Untersuchung wurde unter inerten und unter prozessrelevanten Bedingungen durchgeführt (siehe Tabelle 5-5). Dabei wurden unter prozessrelevanten Bedingungen zwei verschiedene Acrolein-/Sauerstoffverhältnisse untersucht. In Abhängigkeit der gewählten Versuchsbedingungen wird die Ausbildung eines sigmodalen Verlaufes des spektralen Verhältnisses  $I_{\text{MoVW}} / I_{\text{Tot}}^{-1}$  über die axiale Reaktorkoordinate beobachtet (siehe Abbildung 5-36).

**Tabelle 5-5:** Übersicht Versuchsbedingungen Mapping  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $T = 300\text{ °C}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 20\text{ mL min}^{-1}$  (STP)).

Feed / vol.-%					Bemerkung
Experiment	$\varphi(\text{ACR})$	$\varphi(\text{O}_2)$	$\varphi(\text{H}_2\text{O})$	$\varphi(\text{N}_2)$	
mapping-I	-	-	-	100	inert
mapping-II	5,0	5,0	20	70	prozessrelevant
mapping-III	5,0	10,0	20,0	65	prozessrelevant

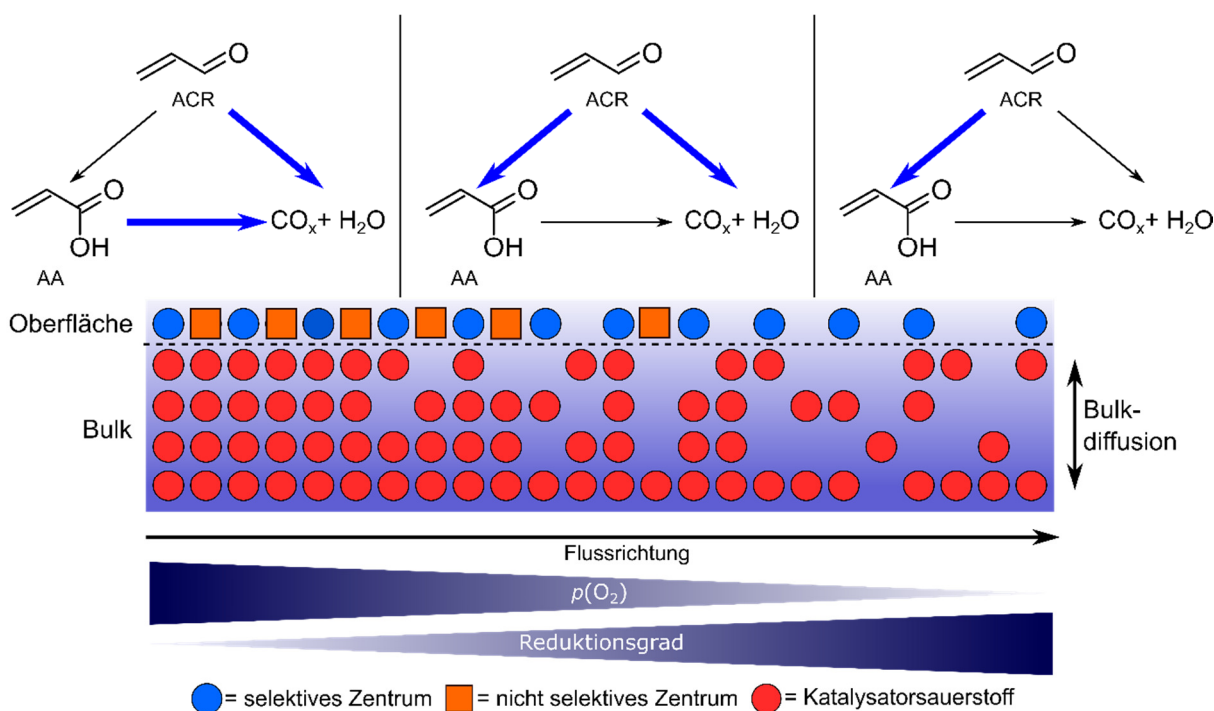


**Abbildung 5-36:** Ergebnisse des *in situ* mapping unter *operando* Bedingungen für  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633\text{ nm}$ ).

Unter inerten Reaktionsbedingungen tritt in axialer Richtung der Katalysatorschüttung keine Änderung des spektralen Verhältnisses auf. Demzufolge können Temperatureffekte, die durch einen möglichen Temperaturgradienten der *operando* Messzelle hervorgerufen werden, ausgeschlossen werden. Somit sind die Beobachtungen unter prozessrelevanten Bedingungen ausschließlich auf die lokale Änderung der Reaktionsbedingungen entlang der Katalysatorschüttung zurückzuführen. Aus der Messung unter inerten Bedingungen ergibt sich ein relativer Fehlerwert für das spektrale Verhältnis von 16 %. Die Herleitung des Fehlerwerts ist in 9.2 beschrieben.

Unter prozessrelevanten Bedingungen nimmt das spektrale Verhältnis  $I_{MoVW} I_{Tot}^{-1}$  in Gasflussrichtung ab. Der Katalysator ist am Reaktoreingang höher oxidiert als am Reaktorausgang. Der relative Unterschied zwischen Reaktoreingang und -ausgang nimmt mit steigender Sauerstoffkonzentration von 31 auf 43 % zu, gleichzeitig wird eine Abnahme der integralen Selektivität zu Acrylsäure von 70 auf 59 % beobachtet. Die relative Änderung zwischen Reaktoreingang und -ausgang liegt außerhalb der Messunsicherheit und ist somit signifikant.

Basierend aus den vorhergehenden Messungen können die Änderungen des spektralen Verhältnisses mit der Änderung der Sauerstoffkonzentration in Verbindung gebracht werden. Die Änderungen entlang der Katalysatorschüttung können anhand eines vereinfachten Reaktionsmodells erläutert werden (siehe Abbildung 5-37).



**Abbildung 5-37:** Vereinfachte Modellvorstellung zum ortsabhängigen Einfluss des Reduktionsgrades auf die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einem Mo/V/W-Mischoxidkatalysator.

---

Durch die ablaufenden chemischen Reaktionen kommt es zu einem Verbrauch von Gasphasensauerstoff und Acrolein. Dabei wird Sauerstoff, bedingt durch die Stöchiometrie der selektiven Oxidation, Totaloxidation und Reoxidation des Katalysators schneller umgesetzt als Acrolein. Infolgedessen nimmt der Sauerstoffanteil entlang der Katalysatorschüttung stärker ab und es kommt zu einer Änderung der Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Ortskoordinate.

Basierend auf den Modellannahmen zur Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration auf die selektive Oxidation von Acrolein, führt die Abnahme der Sauerstoffkonzentration zur Abnahme der Sauerstoffdichte auf der Oberfläche des Katalysators. Diese bewirkt eine Änderung des Verhältnisses von selektiven und nicht selektiven Sauerstoffspezies.

Im Eingangsbereich der Katalysatorschüttung ist die Sauerstoffkonzentration im Vergleich zum Reaktorausgang hoch. Die vorhandene Sauerstoffmenge ist ausreichend, um sämtliche aktive Zentren zu reoxidieren.

Entlang der Flussrichtung kommt es zur Abnahme der Sauerstoffkonzentration. Die Sauerstoffdichte auf der Katalysatoroberfläche nimmt ab. Die Anzahl der nicht selektiven Zentren sinkt aufgrund der langsameren Reoxidationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den selektiven Zentren. In Folge wird die Wahrscheinlichkeit einer Folgeoxidation von Acrylsäure oder einer Totaloxidation von Acrolein verringert und die Selektivität zu Acrylsäure steigt.

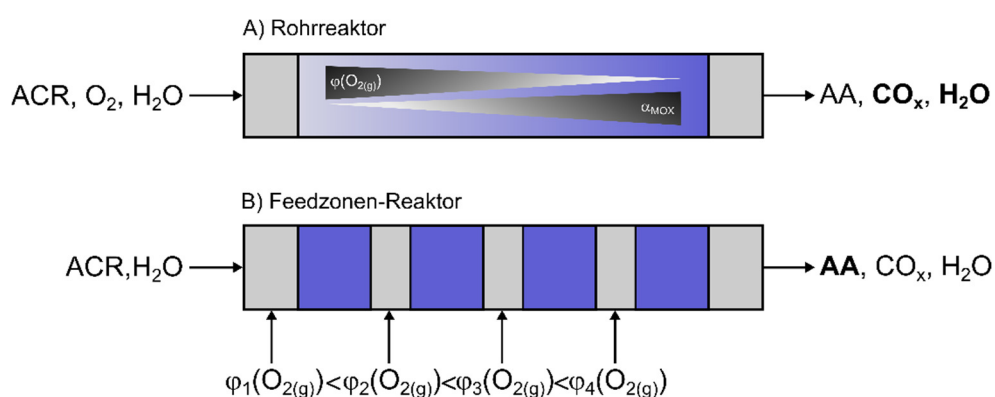
Auf Basis des vereinfachten, orts aufgelösten Reaktionsmodells können die Folgen der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration erläutert werden. Durch den Anstieg von 5 auf 10 vol.-% nimmt die Geschwindigkeit der Reoxidation zu. Der Katalysator wird im Eingangsbereich oxidiert und die Anzahl aktiver Sauerstoffspezies steigt. Dies spiegelt sich im Anstieg der relativen Änderung des spektralen Verhältnisses  $I_{MoVW} I_{Tot}^{-1}$  zwischen Reaktoreingang und -ausgang wieder. Diese steigt für  $\varphi(O_2) = 10$  vol.-% von 31 auf 43 % an. Die dadurch erhöhte Anzahl der nicht selektiven Zentren führt zu einem Anstieg der Totaloxidation, was eine verringerte integrale Selektivität von 59 % zu Acrylsäure bedingt.

Zusammenfassend kommt es durch die lokale Änderung der Sauerstoffkonzentration zur Ausbildung ortsabhängiger Reduktionsgrade in axialer Richtung. Der Gradient entlang der Flussrichtung wird durch eine Änderung des Sauerstoffgehalts des Katalysators hervorgerufen. Die ortsabhängige Änderung des Reduktionsgrades im stationären Zustand wirkt sich auf die differentielle Selektivität der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure aus.

### 5.6.6 Technische Relevanz der Ergebnisse der *operando* Raman-Studie der selektiven Oxidation von Acrolein an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Auf Basis der Ergebnisse der orts aufgelösten *operando* Raman-Messungen ergibt sich ein tieferes Verständnis der selektiven Oxidation von Acrolein, das unter anderem Ansatzpunkte für die Optimierung technischer Verfahren bietet.

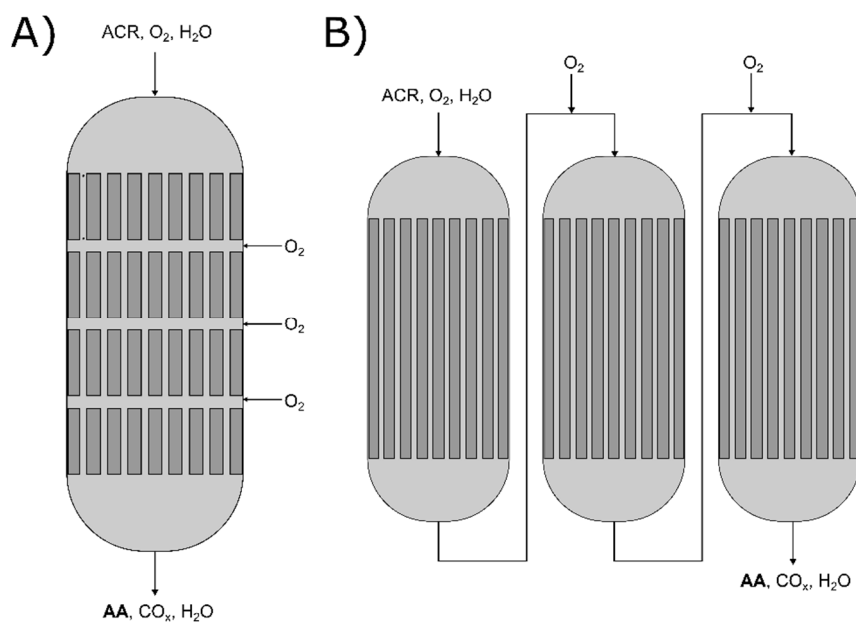
Unter prozessrelevanten Bedingungen wird bei der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure die Ausbildung eines Sauerstoffgradienten entlang der Reaktorkoordinate im Festbett beobachtet. Der niedrige Reduktionsgrad des Katalysators im Eingangsbereich des Reaktors begünstigt die Totaloxidation des Acroleins. In Richtung des Reaktorausgangs nimmt der Reduktionsgrad durch den Sauerstoffverbrauch in der Gasphase zu. Unter diesen Bedingungen läuft die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure bevorzugt ab. Um einen Ausbeuteverlust an Acrylsäure durch Totaloxidation von Acrolein im Eingangsbereich zu reduzieren, empfiehlt sich eine gradientenfreie Reaktionsführung. Für die mögliche Umsetzung bietet sich die Verwendung eines Zonenreaktors an (siehe Abbildung 5-38):



**Abbildung 5-38:** Konzept des Feedzonen-Reaktors für den gradientenfreien Betrieb der selektiven Oxidation von Acrolein ( $\alpha_{\text{MOX}}$  = Reduktionsgrad des Mischoxidkatalysators,  $\varphi_i(\text{O}_2)$  = Volumenanteil des Gasphasensauerstoffs).

In einem Zonenreaktor wird der Rohrreaktor in unterschiedliche Feed-Zonen unterteilt. Diese Reaktorbauweise wird bspw. bei der Herstellung von *low density polyethylene* (LDPE) eingesetzt. Dabei wird bei der radikalischen Polymerisation von Ethylen unter Hochdruck in bestimmten Abschnitten frisches Ethylen-Kaltgas eingespeist, um ein Durchgehen der Polymerisationsreaktion zu verhindern <sup>[182]</sup>. Eine Übertragung dieses Konzepts auf die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure ermöglicht eine abschnittsweise Dosierung von Sauerstoff, die zur Einstellung des optimalen Reduktionsgrads des Mischoxidkatalysators genutzt werden kann. Die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure am Mo/V/W-Mischoxid erfolgt aufgrund der hohen Exothermie ( $\Delta_R H = -254,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  <sup>[11]</sup>) in Rohrbündelreaktoren mit einer Rohranzahl von weit über 1000.

Ein Zonenkonzept könnte durch den Einbau von Verteilerböden ermöglicht werden. Alternativ wäre die Umsetzung durch eine Reihenschaltung mehrere Rohrbündelreaktoren denkbar. Die Aufteilung des Festbettes in Abschnitte ermöglicht die Einstellung des optimalen Reduktionsgrads des Katalysators in der jeweiligen Reaktionszone (siehe Abbildung 5-39). Für die Regulierung des Sauerstoffgehaltes kann die *operando* Raman-Spektroskopie eingesetzt werden. Dabei erfolgt eine Messung des Katalysatorsauerstoffgehalts am Eingang und Ausgang des jeweiligen Abschnittes als Istwert. Die Stellgröße des Regelkreislafs bildet die Differenz des Katalysatorreduktionsgrads zwischen Eingang und Ausgang. Diese wird durch Anpassung des Sauerstoffgehalts minimal gehalten.



**Abbildung 5-39:** Schematische Darstellung zur Umsetzung des Feedzonenkonzeptes in einem Rohrbündelreaktor durch A) Verwendung von Verteilerböden oder B) eine Reihenschaltung von Rohrreaktoren.

Das Konzept des Zonenreaktors eignet sich auch für die Untersuchung des Einflusses von Gradienten auf die integrale Selektivität von selektiven Oxidationsreaktionen für den Labormaßstab. Durch die zusätzliche Verwendung eines Differentialreaktors wie bspw. in den Arbeiten zur selektiven Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure von GAUBE ET AL. <sup>[30-31]</sup> kann die Kinetik der jeweiligen Abschnitte unter gradientenfreien Bedingungen untersucht werden und ein tieferes Verständnis über die Wirkung von Gradienten entlang der Reaktorkoordinate bei kontinuierlicher Fahrweise gewonnen werden.



---

## 5.7 Zusammenfassung – Komplexes System $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Unter Verwendung der validierten Methode zur Identifizierung redox-sensitiver Raman-Signale konnte für das komplexe System  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  zur selektiven Oxidation eine Korrelation zwischen dem Raman-Hintergrund ( $550$  bis  $50\text{ cm}^{-1}$ ) und dem Reduktionsgrad des Katalysators nachgewiesen werden. Der Raman-Hintergrund nimmt mit steigender Anzahl an Sauerstoffleerstellen zu. Auf Basis dieses Zusammenhangs wurden weitere Untersuchungen der selektiven Oxidation von ACR durchgeführt.

Das Mischoxid agiert unter Reaktionsbedingungen unter anderen als Sauerstoffpuffer. Mit Einsetzen der selektiven Oxidation von Acrolein findet in der Einfahrphase ein Transport von Katalysatorsauerstoff aus dem Bulk zur Oberfläche statt. Dabei gleichen sich die Reduktionsgrade der Oberfläche und des Katalysatorbulks an. Der resultierende Reduktionsgrad wirkt sich bei konstantem Umsatz auf das Selektivitätsverhalten des Katalysators aus. Ein oxidiertes Katalysator zeigt im Vergleich zu einem reduzierten Mischoxid eine deutlich niedrigere Selektivität zu Acrylsäure. Der Reduktionsgrad im stationären Zustand ist abhängig vom Anteil des Gasphasensauerstoffs im zugeführten Feedgas. Dies konnte durch eine *operando* Raman-Messung mit verschiedenen ACR/ $\text{O}_2$ -Verhältnissen gezeigt werden.

Die orts aufgelöste Untersuchung des Katalysators zeigte eine Änderung des Reduktionsgrades in Abhängigkeit des Ortes. Unter prozessrelevanten Bedingungen ist der Katalysator im Eingangsbereich höher oxidiert als im Ausgangsbereich. Die lokale Änderung innerhalb der Katalysatorschüttung wird durch eine Änderung des lokalen Sauerstoffpartialdrucks in Folge der Umsetzung von ACR verursacht. Aufgrund der lokalen Änderung des Reduktionsgrads wird eine Änderung des Selektivitätsverhaltens in Abhängigkeit der Reaktorkoordinate angenommen. Die Selektivität bezüglich Acrylsäure nimmt mit der Reaktorkoordinate in Richtung des Reaktorausgangs zu.

Auf Basis der Ergebnisse aus den stationären und orts aufgelösten *operando* Raman-Messungen ergibt sich ein tieferes Verständnis der selektiven Oxidation von Acrolein, das unter anderem Ansatzpunkte für die Optimierung technischer Verfahren bietet.

---

## 5.8 Ergebnisse und Diskussion - Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Die selektive Oxidation der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyde Acrolein und Methacrolein zu den korrespondierenden Säuren am Mischoxid verläuft qualitativ nach dem gleichen Mechanismus [28, 98]. Der wesentliche Unterschied liegt in der niedrigen Umsatzrate von Methacrolein in Verbindung mit einer stark verringerten Selektivität zu Methacrylsäure. Vorherige Arbeiten [26, 28-31] nennen hierfür verschiedene Hypothesen, die unter dem Einfluss des Reduktionsgrades, der Reaktivität und der Bildung von Coke zusammengefasst werden können:

- *Ursache Reduktionsgrad:* Die selektive Oxidation von Methacrolein verläuft bei niedrigeren Reduktionsgraden. Aufgrund der stark reduzierten Oberfläche steht weniger aktiver, selektiver Sauerstoff für die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure zur Verfügung. Dies führt zu einer niedrigen Umsatzrate [26, 28, 30-31].
- *Reaktivität:* Methacrolein besitzt durch die zusätzliche Methylgruppe ein weiteres reaktives Zentrum. Dieses bietet weitere Angriffspunkte für den Katalysatorsauerstoff. Darüber hinaus weist das Mischoxid eine erhöhte Aktivität gegenüber Methacrylsäure auf. Die Folge ist eine niedrigere Selektivität zu Methacrylsäure durch weitere Nebenreaktionen von Methacrolein und totale Oxidation von Methacrylsäure [26, 28].
- *Ursache Coke:* Während der selektiven Oxidation kommt es zur Bildung von Cokedepositen auf der Katalysatoroberfläche. Diese tritt bei der Oxidation von Methacrolein verstärkt auf. Diese Beobachtung wird zum einen mit einer stärkeren Adsorption von Methacrolein und Methacrylsäure auf der Katalysatoroberfläche begründet und zum anderen auf die erhöhte Aktivität des Mischoxides gegenüber Methacrylsäure zurückgeführt [26, 28].

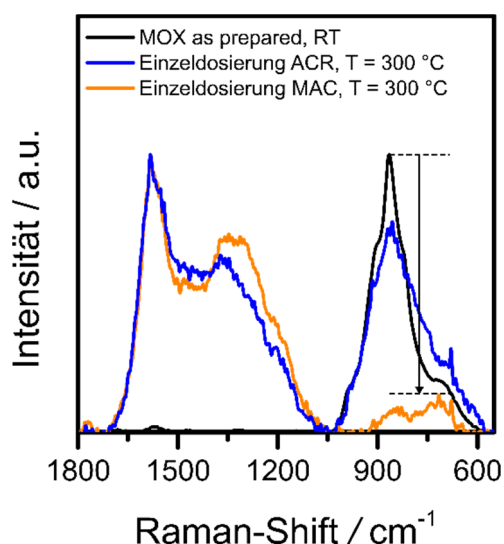
Die getroffenen Aussagen basieren auf transienten Experimenten und *ex situ* Analysen von Ausbauproben. Die *operando* Raman-Spektroskopie ermöglicht einen neuen Blickwinkel in die ablaufenden Prozesse unter Reaktionsbedingungen. Im Folgenden werden die Ergebnisse ausgewählter *operando* Experimente zur Validierung der genannten Hypothesen vorgestellt und diskutiert. Der Vergleich der Sondenmoleküle erfolgt unter gleichen Reaktionsbedingungen.

## 5.8.1 Voruntersuchung – Identifizierung von Coke-Signalen mittels Raman-Spektroskopie

### Einzeldosierung von Acrolein und Methacrolein ohne Sauerstoff und Wasserzusatz

Zur Identifizierung von Coke-Signalen wurde eine Einzeldosierung mit dem jeweiligen Aldehyd bei einer Temperatur von 300 °C ohne Wasserzusatz durchgeführt. Durch den Kontakt mit dem Aldehyd wird bereits nach einer halben Stunde die Bildung von zwei intensiven, überschneidenden Raman-Signalen bei 1582  $\text{cm}^{-1}$  und 1335  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.

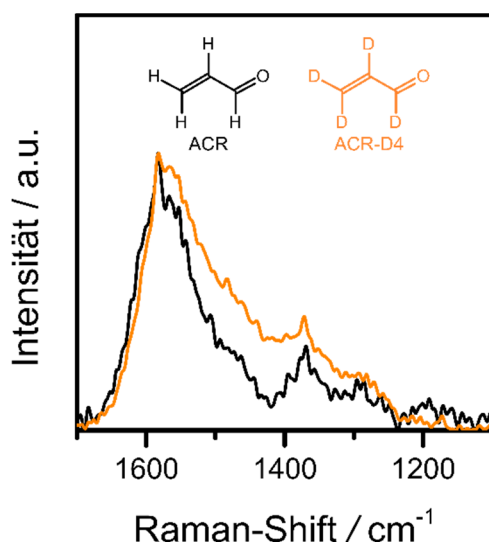
Die Signale liegen innerhalb des C=C-Streckschwingungs- und C-H-Deformations-Schwingungsbereichs von 1600 bis 1200  $\text{cm}^{-1}$  [35] (siehe Abbildung 5-40). Gleichzeitig kommt es durch den Kontakt mit dem Aldehyd zu einer Abnahme der Intensität im M-O-Schwingungsbereich von 1100 bis 550  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 5-40:** Ergebnisse der Einzeldosierung von ACR und MAC an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  im Vergleich mit unbehandeltem Mischoxidkatalysator. Die Normierung erfolgte unter Berücksichtigung der intensivsten Bande im angegebenen Wellenzahlenbereich ( $T = 300\text{ °C}$ ,  $\lambda_{\text{Laser}} = 633\text{ nm}$ ). Die Basislinie wurde im Bereich von 1800 bis 650  $\text{cm}^{-1}$  korrigiert.

### Einzeldosierung von Acrolein-D4 ohne Wasserzusatz

In dem genannten Wellenzahlenbereich von 1600  $\text{cm}^{-1}$  bis 1200  $\text{cm}^{-1}$  kommt es zu einer Überlagerung der C=C-Streckschwingung und der C-H-Deformationsschwingung. Um das beobachtete Signal eindeutig zuordnen zu können, wurde die Einzeldosierung unter gleichen Reaktionsbedingungen mit perdeuteriertem Acrolein (ACR-D4) durchgeführt (siehe Abbildung 5-41). Innerhalb des Schwingungsbereiches wurde keine Verschiebung der Banden beobachtet. Somit kann das Raman-Signal eindeutig der C=C-Streckschwingung zugeordnet werden. Eine erwartete Verschiebung der C-H-Schwingung konnte im Rahmen der Messunsicherheit nicht beobachtet werden.



**Abbildung 5-41:** Vergleich des C=C-Schwingungsbereichs von ACR und ACR-D4 an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  ( $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Laser}}=633\text{ nm}$ ). Die Basislinie wurde im Bereich von  $1800\text{ bis }1000\text{ cm}^{-1}$  korrigiert.

### Vergleich der Einzeldosierung von Acrolein und Methacrolein ohne Wasserzusatz

Bereits bei der Einzeldosierung am Mischoxid-Katalysator werden wesentliche Unterschiede zwischen Acrolein und Methacrolein deutlich. Durch die Adsorption von Methacrolein nimmt die Intensität im M-O-Schwingungsbereich nahezu vollständig ab. Im Falle von Acrolein wird eine geringere Abnahme beobachtet. Inwieweit die Abnahme der Intensität auf eine Blockade oder Reduktion aktiver Zentren zurückzuführen ist, kann auf Basis der spektroskopischen Ergebnisse nicht beurteilt werden.

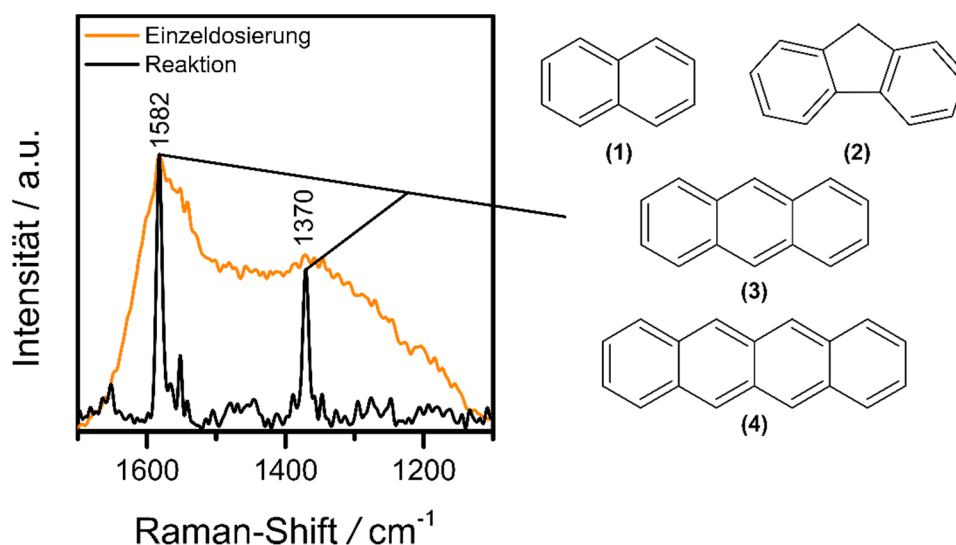
Die Form und Lage der beobachteten C=C-Streckschwingungen ist charakteristisch für polyaromatische Verbindungen (siehe Tabelle 5-6) [35, 37-38, 183-184]. Der Vergleich der Flächenintegrale zeigt, dass unter gleichen Bedingungen die Signalfäche der C=C-Streckschwingung bei Methacrolein größer ist. Die relative Zunahme des Flächenintegrals von Methacrolein beträgt 6 % gegenüber dem Signalintegral von Acrolein. Ob die Zunahme der Integralfläche bei Methacrolein durch eine größere Menge an adsorbierter Spezies oder einer stärkeren Cokebildung durch die Reaktion mit aktiven Oberflächensauerstoff zurückzuführen ist, kann mit Hilfe der Einzeldosierung nicht nachvollzogen werden.

**Tabelle 5-6:** Zuordnung der C=C-Streckschwingung.

$\tilde{\nu}$ Experiment / $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}$ Literatur [35, 37] / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Erläuterung
1582	1650-1600	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Ringschwingung polyaromatischer Spezies
1335	1450-1300		

## Coke-Bildung unter Reaktionsbedingungen

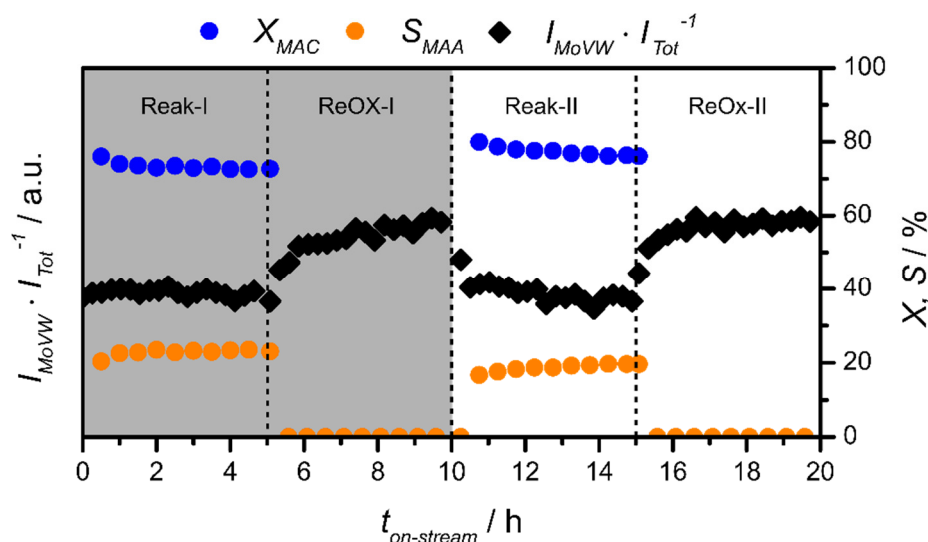
Unter Reaktionsbedingungen werden mit Einsetzen der selektiven Oxidation, unabhängig vom eingesetzten Aldehyd, scharfe Coke-Signale bei  $1583\text{ cm}^{-1}$  und  $1370\text{ cm}^{-1}$  gebildet (siehe Abbildung 5-42). Die Breite der Coke-Signale unterscheidet sich stark von den beobachteten Signalen der Einzeldosierung. Die Unterschiede in den Flächenintegralen deuten auf eine geringere Menge an Coke hin. Unter Reaktionsbedingungen wird durch die Anwesenheit von  $\text{O}_2$  und Wasser ein Großteil des Cokes abgebrannt oder von der Oberfläche verdrängt. Unter Ausschluss von Sauerstoff findet dagegen eine starke Verkokung der Oberfläche statt. Die Lage und Form der Coke-Banden unter Reaktionsbedingungen weisen auf polyaromatische Verbindungen hin <sup>[35]</sup>. Diese entstehen mit hoher Wahrscheinlichkeit in Folge einer Kondensationsreaktion von Oberflächenadsorbaten oder aus einer vorhergehenden Fragmentierung des Oberflächenadsorbats durch Reaktion mit einer nicht-selektiven Sauerstoffspezies. Die gebildeten Fragmentierungsprodukte bilden in weiteren Verknüpfungsreaktionen polyaromatische Systeme aus. Für eine genaue Untersuchung der Struktur der Coke-Deposite und des Bildungsmechanismus sind weitere Versuche notwendig.



**Abbildung 5-42:** Vergleich der Coke-Banden unter Reaktionsbedingungen bei der selektiven Oxidation von Acrolein. Die Lage und das Intensitäts-Verhältnis sind charakteristisch für polyaromatische Verbindungen, wie bspw. (1) Naphthalin, (2) Fluoren, (3) Anthracen und (4) Pentacen <sup>[35]</sup>. Der Bildungsweg dieser Strukturelemente ist noch nicht geklärt.

## 5.8.2 Verhalten unter zyklischer Fahrweise

Für die vergleichende Untersuchung von Acrolein und Methacrolein wurde das Verhalten unter zyklischer Fahrweise untersucht. Hier wurden, wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben, jeweils zwei Redox-Zyklen durchlaufen. Ein RedOx-Zyklus setzte sich aus einer Reaktionsphase und einer Reoxidationsphase von jeweils 5 h zusammen (siehe Abbildung 5-43).



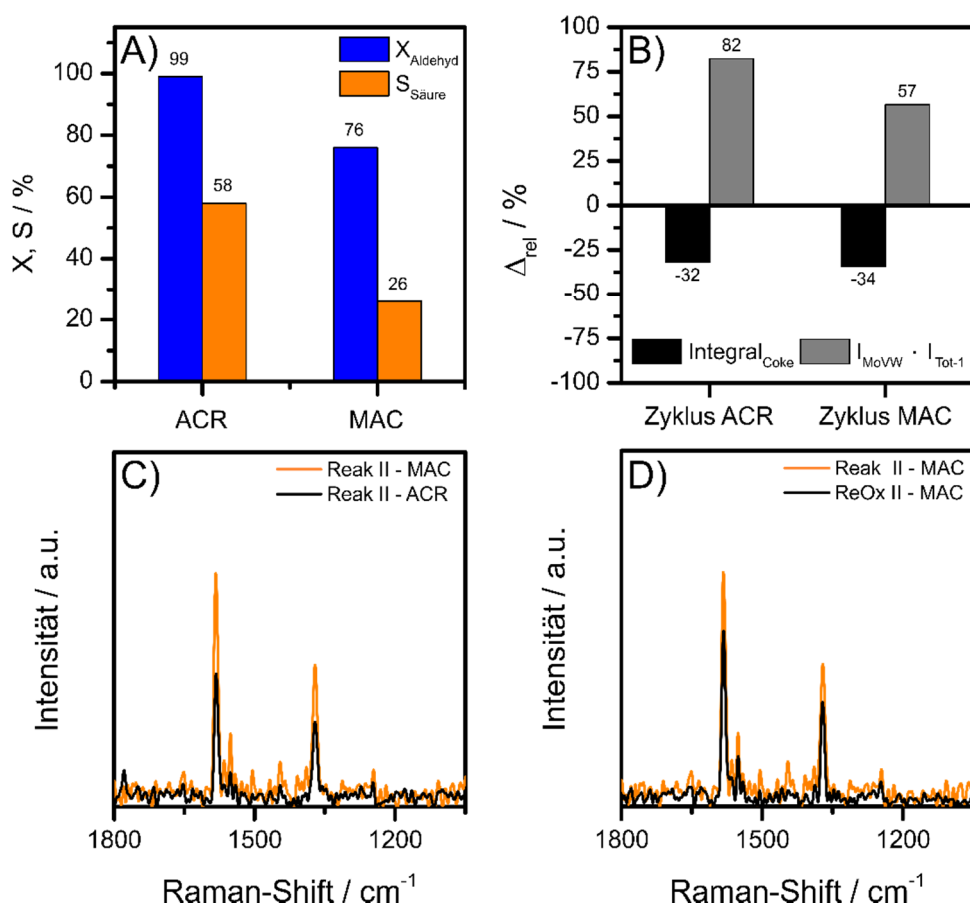
**Abbildung 5-43:** Übersicht der operando Ergebnisse unter zyklischer Fahrweise der selektiven Oxidation von Methacrolein an  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  (Weiß = auswertungsrelevanter Bereich,  $T=300\text{ }^{\circ}C$ ,  $\lambda_{Laser}=633\text{ nm}$ ).

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wird bestätigt, dass sich Methacrolein unter zyklischer Fahrweise wie Acrolein verhält. Es werden die gleichen Effekte in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen am Mischoxid-Katalysator beobachtet (vergleiche Kap. 5.6.4). Im Folgenden werden die Aktivitätswerte sowie die relativen Änderungen des spektralen Verhältnisses und der Coke-Integrale in Abhängigkeit des untersuchten Aldehyds am eingefahrenen Katalysator in RedOx-Zyklus II verglichen.

### Vergleich von Acrolein und Methacrolein unter gleichen Reaktionsbedingungen

Unter gleichen Reaktionsbedingungen erfolgt die Umsetzung von Methacrolein am Mischoxid bei deutlich niedrigeren Umsätzen mit einer stark reduzierten Selektivität zu Methacrylsäure (siehe Abbildung 5-44). Bedingt durch die niedrige Umsatzrate wird weniger Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut. Die relative Änderung des spektralen Verhältnisses nach Abschluss der Reoxidation beträgt im Falle von Acrolein 82 % und für Methacrolein nur 57 %. Bei der Umsetzung von Acrolein und Methacrolein kommt es durch Nebenreaktionen zur Ausbildung von Coke. Dies kann anhand der Raman-Signale bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  und  $1372\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden.

Im Falle von Methacrolein wird eine deutlich stärkere Cokebildung beobachtet (siehe Abbildung 5-44). Das Intensitäts- und Flächenverhältnis der Coke-Banden von Acrolein und Methacrolein ist annähernd gleich. Die Verhältnisse bleiben im Laufe der Reoxidation erhalten (siehe Tabelle 5-7). Es wird lediglich eine Abnahme der Intensität infolge des Coke-Abbrands beobachtet.



**Abbildung 5-44:** A) Vergleich der Performancewerte der Oxidation von Acrolein und Methacrolein. B) Vergleich der relativen Änderung der Coke-Integrale und des spektralen Verhältnisses  $I_{\text{MoVW}} \cdot I_{\text{Tot}}^{-1}$ . C) Vergleich der Coke-Banden bei der Oxidation der Aldehyde unter Reaktionsbedingungen D) Vergleich der Cokebanden nach der Reoxidation am Beispiel von Methacrolein ( $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Laser}} = 633\text{ nm}$ ).

**Tabelle 5-7:** Übersicht der Intensitäts- und Integralverhältnisse der Cokebanden in den jeweiligen Reaktionsphasen für die selektive Oxidation von Acrolein und Methacrolein.

Verhältnis / a.u.	Reak-II		ReOx-II	
	ACR	MAC	ACR	MAC
$I_{1580}/I_{1372}$	1,6	1,7	1,5	1,7
$\int 1580/\int 1372$	1,3	1,4	1,4	1,7

---

Nach Abschluss der Reoxidation treten im *operando* Raman-Spektrum nach der selektiven Oxidation von Methacrolein weiterhin Coke-Signale auf. Gleiches ist auch bei Acrolein zu beobachten. Die relative Änderung der Coke-Integrale ist unabhängig vom eingesetzten Aldehyd. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird die gleiche Menge an Coke-Depositen verbrannt. Die starke Verkokung von Methacrolein kann zum anderen auf eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu Acrolein zurückgeführt werden. Das Methacroleinmolekül weist eine höhere Anzahl an chemischen Bindungen auf, die als Angriffspunkte für Sauerstoffatome fungieren können. Darüber hinaus ist das Mischoxid in der Lage Methacrylsäure unter den herrschenden Reaktionsbedingungen umzusetzen. Durch die Kombination der verstärkten Adsorption von Methacrylsäure und der Aktivität des Mischoxides steigt die Wahrscheinlichkeit einer weiteren Fragmentierung, die eine verstärkte Coke-Bildung zur Folge hat.

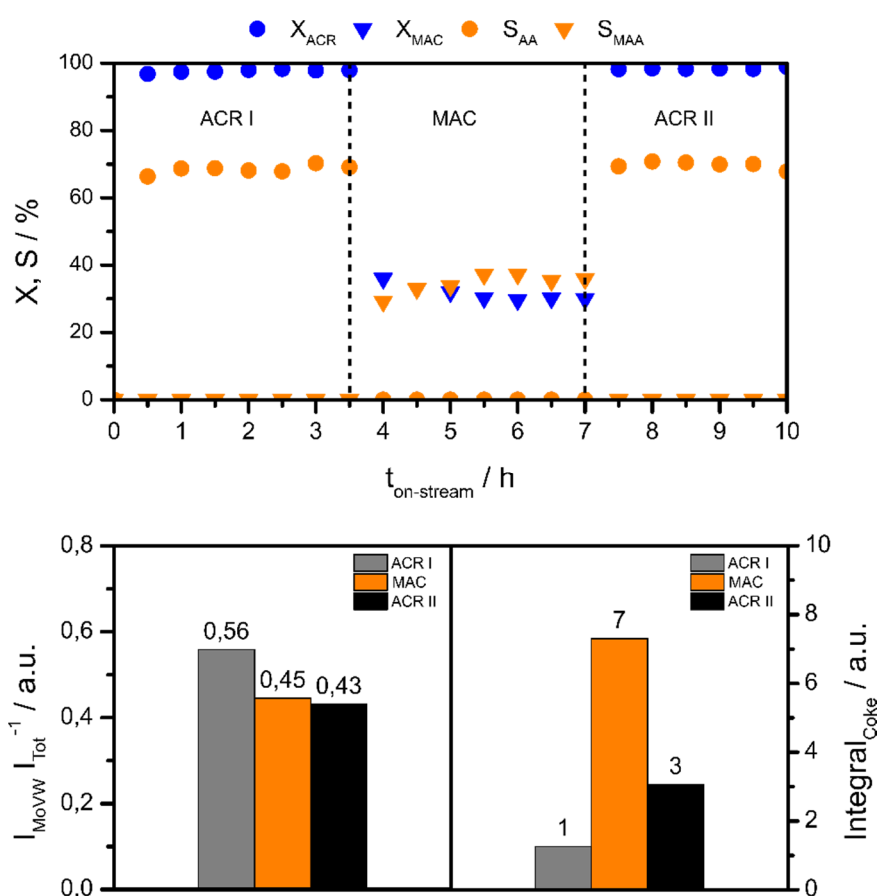
Die relative Änderung des Reduktionsgrad-Signals beim Übergang von der Reaktions- in die Reoxidationsphase ist bei der selektiven Oxidation von Acrolein größer, wie für die selektive Oxidation von Methacrolein. Daraus lässt sich ableiten, dass der Mischoxidkatalysator bei gleichen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Methacrolein höher oxidiert ist. Dies lässt sich auf die geringere Umsatzrate von Methacrolein zurückführen. Der niedrigere Reduktionsgrad hat eine höhere Sauerstoffdichte an der Katalysatoroberfläche zur Folge. Die Wahrscheinlichkeit einer Nebenreaktion wird somit zusätzlich erhöht.

Alles in allem konnten die eingangs erwähnten Hypothesen in einem stationären *operando* Experiment zum Teil bestätigt werden. Die durchgeführte *operando*-Raman-Untersuchung stützt die Thesen von MENNING und HEID <sup>[26, 28]</sup> aus transienten Experimenten.



### 5.8.3 Aldehyd-Austausch ACR/MAC/ACR unter prozessrelevanten Bedingungen

In Anlehnung an die Arbeit von MENNING <sup>[28]</sup> wurde ein Aldehyd-Austausch unter prozessrelevanten Bedingungen im stationären Zustand durchgeführt. Dabei wurde Acrolein im stationären Zustand durch Methacrolein ausgetauscht. Anschließend wurde Methacrolein wieder durch Acrolein ersetzt. Die Dauer eines Intervalls betrug 3 h. Während dieses Experiments wurden die Änderung des Reduktionsgrades und die Änderung der Coke-Integrale bei den jeweiligen Übergängen der Reaktionsphasen untersucht. Die Ergebnisse des Aldehyd-Austauschexperiments sind in Abbildung 5-45 dargestellt.



**Abbildung 5-45:** Oben: Übersicht der Performance Werte (Weiß = auswertungsrelevanter Bereich, T = 300 °C). Unten: Links: Werte des integralen Verhältnisses  $I_{MoVW} I_{Tot}^{-1}$  in Abhängigkeit des eingesetzten Aldehyds, Rechts: Coke-Deposite in Abhängigkeit des eingesetzten Aldehyds ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ).

Mit dem Austausch von Acrolein durch Methacrolein wird eine Abnahme des Umsatzes und der Selektivität zu Methacrylsäure beobachtet. Die Selektivität zur korrespondierenden Säure fällt von 70 auf 35 % ab. Weiterhin wird in Folge des Austausches eine Abnahme des spektralen Verhältnisses  $I_{MoVW} I_{Tot}^{-1}$  von 0,56 auf 0,45 beobachtet. Gleichzeitig steigt der Wert des Coke-Integrals von 1 auf 7 an und der Umsatz an Methacrolein sinkt.

---

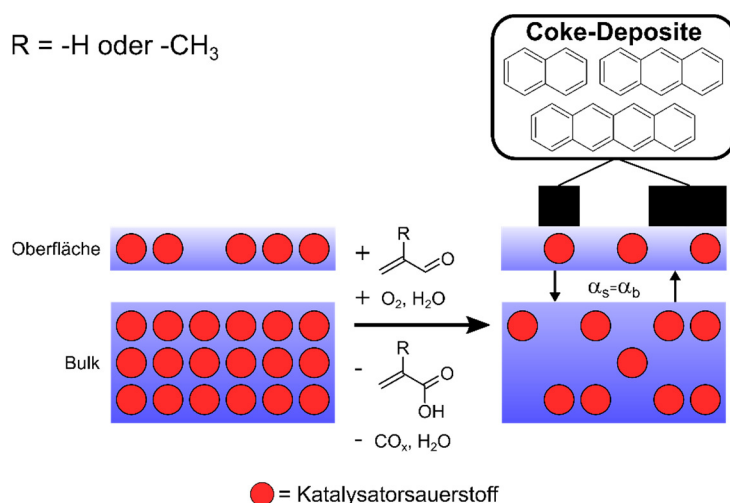
Mit dem Austausch von Methacrolein durch Acrolein nähern sich der Umsatz und die Selektivität sprunghaft auf die ursprünglichen Werte an. Der Wert des Coke-Integrals sinkt von 7 auf 3. Eine Veränderung des spektralen Verhältnisses ist beim Austausch von Methacrolein durch Acrolein nicht zu beobachten. Mit Abbrand des Cokes würde man eine Reoxidation des Katalysators erwarten. Wahrscheinlich ist das gewählte Zeitintervall nicht ausreichend für eine Reoxidation in ACR-II. Die Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen der Aldehyd-Austauschexperimente von MENNING <sup>[28]</sup> überein.

Durch den Austausch von Acrolein mit Methacrolein kommt es zu einer weiteren Reduktion des Katalysators. Die Austausch-Experimente von MENNING belegen, dass Methacrolein in der Anfangsphase nach dem Wechsel vorzugsweise vollständig oxidiert wird <sup>[28]</sup>. Der beobachtete Rückgang des Umsatzes kann im *operando* Experiment eindeutig auf die Bildung von Coke zurückgeführt werden. Durch die Fragmentierung von Methacrolein kommt es zur Bildung von Coke-Depositen, die aktive Zentren blockieren. Dadurch nimmt die Umsatzrate ab. Mit dem erneuten Einsetzen der selektiven Oxidation von Acrolein wird ein Großteil der gebildeten Coke-Depositen abgebrannt. Durch den Wechsel von Methacrolein auf Acrolein nimmt die Bildungsrate der Coke-Depositen ab, sodass die ablaufende Reoxidation in Anwesenheit von Acrolein einen Abbrand der Coke-Depositen bewirkt.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ist die Ursache für die niedrige Umsatzrate von Methacrolein auf die Bildung von Coke-Depositen zurückzuführen. Diese haften an der Oberfläche und bewirken durch die Blockierung aktiver Zentren eine Herabsetzung der Umsatzrate.

## 5.9 Zusammenfassung – Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Die *operando* Raman-Untersuchung bietet einen neuen Blickwinkel für die vergleichende Studie der selektiven Oxidation von Acrolein und Methacrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid. Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse können bisherige Hypothesen aus transienten Experimenten und *ex situ* Analysen gestützt werden. Demzufolge liegt die Hauptursache für den Einbruch der Aktivitätswerte für die selektive Oxidation von Methacrolein am Mischoxid in der verstärkten Bildung von Coke-Depositen. Die verstärkte Bildung von Coke kann auf die erhöhte Reaktivität von Methacrolein gegenüber dem Katalysatorsauerstoff und der Reaktivität des Mischoxides gegenüber der gebildeten Methacrylsäure zurückgeführt werden. Diese führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Fragmentierung der adsorbierten Spezies, die durch eine Reihe verschiedener Kondensationsreaktionen polyaromatische Coke-Spezies ausbilden. Die gebildeten Coke-Spezies blockieren die aktiven Zentren der selektiven Oxidation (siehe Abbildung 5-46).



**Abbildung 5-46:** Schematische Darstellung zur Bildung von Coke-Depositen auf der Oberfläche eines Mischoxidkatalysator während der selektiven Oxidation von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden.

---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

### 6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Sauerstoffdynamik in Abhängigkeit des Ortes auf das Aktivitäts-/Selektivitätsverhalten für die selektive Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Weiterhin wurde unter Verwendung von *operando* Raman-Spektroskopie eine vergleichende Studie der selektiven Oxidation von Acrolein und Methacrolein an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde eine *operando* Raman-Zelle für die Untersuchung von Mischoxidkatalysatoren unter prozessrelevanten Bedingungen im Labormaßstab entwickelt und in einen bestehenden *operando* Raman-Aufbau mit Raman-Mikroskop und XYZ-Probenstisch integriert. Vor dem Hintergrund der Zielfragestellung wurde eine Methode zur Identifizierung redox-sensitiver Raman-Signale erarbeitet. Die Validierung des Versuchsaufbaus und der Versuchsserie erfolgte am Modellsystem  $\text{CeO}_2$  durch Untersuchung der kontrollierten Knallgasreaktion. Im Anschluss daran folgte die Untersuchung des technisch relevanten Zielsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Nachfolgend werden die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Reaktionssysteme zusammengefasst.

#### Modellsystem $\text{CeO}_2$

Die Validierung des Versuchsaufbaus erfolgte am Modellsystem  $\text{CeO}_2$  für eine heterogen katalysierte Knallgasreaktion von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ . Durch Anwendung der erarbeiteten Methode zur Identifizierung redox-sensitiver Signale wurden die Raman-Signale bei  $\tilde{\nu} = 464 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2\text{G}}$ -Bande) und bei  $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ ) bestimmt.

Die Knallgasreaktion an  $\text{CeO}_2$  wurde für verschiedene  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnisse untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse bestätigten einen Zusammenhang zwischen der Lage der  $\text{F}_{2\text{G}}$ -Bande und dem Reduktionsgrad des  $\text{CeO}_2$ -Bulks. Weiterhin konnte durch die Intensitätsänderung des  $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ -Signals in Abhängigkeit des  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnisses eine Änderung des Oberflächen-Reduktionsgrads beobachtet werden. Ausgehend vom reduzierten Katalysator wird die  $\text{F}_{2\text{G}}$ -Bande mit steigendem Sauerstoffgehalt zu höheren Wellenzahlen verschoben, die Intensität des  $\text{O-Ce}_{\text{surface}}$ -Signals nimmt dabei zu. Die Reoxidation der Katalysatoroberfläche erfolgt nach der Reoxidation des Bulks. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der aktuellen Literatur.

Weiterhin wurde eine chemische Kartierung des Katalysators unter *operando* Bedingungen für verschiedene  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnisse durchgeführt. Die orts aufgelöste Untersuchung zeigte einen ortsabhängigen Bulkreduktionsgrad bei der Umsetzung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ . Mit steigendem Sauerstoffgehalt verlagerte sich der reduzierte Bereich in Richtung des Reaktorausgangs.

---

Die Beobachtung wurde auf eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks entlang der Katalysatorschüttung zurückgeführt. Durch Anwendung der orts aufgelösten Untersuchung konnte ein detaillierter Einblick in die Arbeitsweise eines  $\text{CeO}_2$ -Katalysators gewonnen werden.

### **Modellsystem $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$**

Die Untersuchung der selektiven Oxidation von Acrolein an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bestätigte die Ergebnisse aus früheren Arbeiten und ermöglichte einen neuen Blickwinkel auf die ablaufenden Prozesse am Katalysator unter Reaktionsbedingungen.

Durch den Einsatz von *operando*-Raman-Spektroskopie konnte für verschiedene  $\text{ACR}/\text{O}_2$ -Verhältnisse ein direkter Zusammenhang zwischen dem Reduktionsgrad des Mischoxidkatalysators und dem Selektivitätsverhalten bei einem konstanten Umsatz nachgewiesen werden.

Die Selektivität zu Acrylsäure nahm mit steigenden Reduktionsgrad zu. Ursache hierfür ist die Sauerstoffdichte auf der Katalysatoroberfläche, die von den äußeren Reaktionsbedingungen abhängt.

Eine orts aufgelöste *operando* Messung des Mischoxidkatalysators, zeigte eine lokale Änderung des Reduktionsgrades entlang der axialen Katalysatorschüttung. Die ortsabhängige Änderung des Reduktionsgrades bewirkt eine Änderung im Selektivitätsverhalten des Katalysators. Unter prozessrelevanten Bedingungen ist der Katalysator am Reaktoreingang deutlich höher oxidiert als am Reaktorausgang. Die erhöhte Sauerstoffdichte am Reaktoreingang hat eine Totaloxidation von Acrolein und der gebildeten Acrylsäure zur Folge. Diese nimmt in axialer Richtung zum Reaktorausgang ab. Basierend auf den Ergebnissen der Sauerstoffvariation wurde somit eine Erhöhung des Reduktionsgrades in axialer Richtung beobachtet. Diese führte zu einer Steigerung der Selektivität der Acrylsäure entlang der Katalysatorschüttung. Als Ursache wird der abnehmende Sauerstoffpartialdruck entlang der Katalysatorschüttung angenommen.

Abschließend wurde eine vergleichende *operando* Raman-Studie zur selektiven Oxidation von Acrolein und Methacrolein durchgeführt. Hierbei konnte durch die Einzeldosierung mit isoto-penmarkierten Acrolein-D4 Raman-Signale von Coke-Depositen bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  und  $1372\text{ cm}^{-1}$  identifiziert und polyaromatischen Verbindungen zugeordnet werden. Anhand von Zyklen- und Aldehyd-Austauschexperimenten konnte der wesentliche Unterschied der selektiven Oxidation von Acrolein und Methacrolein auf das Vercokungsverhalten der Aldehyde eingegrenzt werden. Die Umsetzung von Methacrolein führt zu einer verstärkten Coke-Bildung auf der Katalysatoroberfläche. Die gebildeten Coke-Deposite blockieren die aktiven Zentren des Katalysators, sodass die Umsatzrate sinkt.

---

## 6.2 Ausblick

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ergeben sich Anknüpfungspunkte für zukünftige Arbeiten. Aus reaktionstechnischer Sicht empfiehlt sich die Untersuchung möglicher Maßnahmen und deren Auswirkungen für einen gradientenfreien Betrieb der selektiven Oxidation von Acrolein (z.B.: Einsatz eines Feedzonenreaktors). Vor diesem Hintergrund sollte eine Quantifizierung des Reduktionsgrads von Mischoxiden mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. Weiterhin empfiehlt sich die Untersuchung des Einflusses möglicher Promotoren auf den ortsabhängigen Reduktionsgrad. Darüber hinaus ist die Kombination einer ortsaufgelösten Gasphasenanalytik und Spektroskopie empfehlenswert. Dadurch können kinetische und spektroskopische Informationen direkt miteinander verknüpft werden. Entsprechende Konzepte sind in der Literatur beschrieben <sup>[6]</sup>.

Für die Optimierung der selektiven Oxidation von Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden ist die Studie des Mechanismus der Vercokeung der Oberfläche notwendig. Hierbei sollten verschiedene Aspekte, wie der Einfluss der Adsorbatstruktur oder das Adsorptionsverhalten untersucht werden. Neben den speziellen Fragestellungen der selektiven Oxidation von Acrolein, eignet sich die vorgestellte Methode zur zielgerichteten Untersuchung weiterer Reaktionssysteme für selektive Oxidationen, wie z.B.: Die Umsetzung von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid an  $V_2O_5/TiO_2$ -Systemen oder die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Buten unter Verwendung von  $V_2O_5$ -Katalysatoren.

---

## 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] M. A. Bañares, I. E. Wachs, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2002**, 33, 359.
- [2] B. M. Weckhuysen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, 4351.
- [3] I. E. Wachs, C. A. Roberts, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 5002.
- [4] V. Calvino-Casilda, M. A. Bañares, in *Catalysis: Volume 24*, The Royal Society of Chemistry, **2012**, 1-47.
- [5] A. Urakawa, A. Baiker, *Topics in Catalysis*, **2009**, 52, 1312.
- [6] M. Geske, O. Korup, R. Horn, *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 169.
- [7] G. Mestl, *Topics in Catalysis*, **2006**, 38, 69.
- [8] T. A. Nijhuis, S. J. Tinnemans, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Chemical Engineering Science*, **2004**, 59, 5487.
- [9] R. Horn, O. Korup, M. Geske, U. Zavyalova, I. Oprea, R. Schlögl, *Review of Scientific Instruments*, **2010**, 81, 064102.
- [10] R. W. F. Uwe Bornscheuer, Lukas J. Gooßen, Robert Schlögl, Reinhard Schomäcker, Stephan Schunk, Deutsche Gesellschaft für Katalyse, **2015**.
- [11] T. Ohara, Sato, T., Shimizu, N., Prescher, G., Schwind, H., Weiberg, O., Marten, K., Greim, H., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2011**.
- [12] W. Bauer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2011**.
- [13] H.-J. A. K. Weissermel, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [14] D. Arntz, Fischer, A., Höpp, M., Jacobi, S., Sauer, J., Ohara, T., Sato, T., Shimizu, N., Schwind, H., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2007**.
- [15] H. Vogel, R. Böhling, H. Hibst, *Catalysis Letters*, **1999**, 62, 71.
- [16] R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 130* (Eds.: F. V. M. S. M. Avelino Corma, G. F. José Luis), Elsevier, **2000**, 1739-1744.
- [17] A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, *Chemical Engineering & Technology*, **2014**, 37, 398.
- [18] M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. J. M. Etzold, H. Vogel, *ChemCatChem*, **2017**, 9, 2390.
- [19] S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, B. J. M. Etzold, *Chemical Engineering & Technology*, **2017**, 40, 2084.
- [20] R. Böhling, *Einsatz der zeit- und produktaufgelösten temperatur- und konzentrationsprogrammierten Reaktionsspektroskopie zur Aufklärung der Wechselwirkungsmechanismen von Mo-V-(W)-(Cu)-Mischoxiden mit organischen Sonden*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **1997**.
- [21] J. Ott, *Isotopenaustauschstudie zur Kinetik der Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2004**.
- [22] P. Kampe, *Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden – vom transienten Isotopentausch über die mathematische Modellierung zum Mechanismus*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2007**.
- [23] T. Jekewitz, *Über die Performance der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an modifizierten Mo/V/W- Mischoxidadkatalysatoren*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2013**.

- 
- [24] A. D. R. Böhling, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, **1999**, 71, 226.
- [25] T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, *Catalysis Communications*, **2012**, 20, 25.
- [26] M. Heid, *Vergleichende Studie zur Sauerstoffdynamik in Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren in der Selektivoxidation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2018**.
- [27] G. D. Karl-Heinz Boehning, Ulrich Hammon, Richard Krabetz, Franz Merger, Mathias Schwarzmann, Fritz Thiessen, Herbert Vogel, Vol. EP0467.144.B1 (Ed.: B. Aktiengesellschaft), DE, **1993**.
- [28] N. Menning, *Vergleichende Studie über die Partialoxidation von Methacrolein und Acrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2016**.
- [29] K. Krauss, *Entwicklung und Einsatz einer DRIFTS-Meßzelle zur In-situ-Spektroskopie heterogen katalysierter Gasphasenoxidationen*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2000**.
- [30] H. Böhnke, J. Gaube, J. Petzoldt, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 8794.
- [31] H. Böhnke, J. Gaube, J. Petzoldt, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 8801.
- [32] B. M. Weckhuysen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, vi.
- [33] B. M. Weckhuysen, *In-situ spectroscopy of catalysts*, **2004**.
- [34] F. C. Meunier, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 4602.
- [35] Y. T. Chua, P. C. Stair, *Journal of Catalysis*, **2003**, 213, 39.
- [36] S. Mertes, B. Dippel, A. Schwarzenböck, *Journal of Aerosol Science*, **2004**, 35, 347.
- [37] S. J. Tinnemans, M. H. F. Kox, T. A. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2005**, 7, 211.
- [38] M. L. Wang, H. Z. Zheng, J. M. Li, W. Z. Weng, W. S. Xia, C. J. Huang, H. L. Wan, *Chemistry – An Asian Journal*, **2011**, 6, 580.
- [39] B. M. Weckhuysen, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 4557.
- [40] M. O. Guerrero-Perez, M. A. Bañares, *Spectroscopy*, **2012**, 27, 2.
- [41] U. Bentrup, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 4718.
- [42] A. J. Foster, R. F. Lobo, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 4783.
- [43] H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne, P. C. Stair, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 4820.
- [44] E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 4615.
- [45] B. M. Weckhuysen, *Chemical Communications*, **2002**, 97.
- [46] A. Chakrabarti, M. E. Ford, D. Gregory, R. Hu, C. J. Keturakis, S. Lwin, Y. Tang, Z. Yang, M. Zhu, M. A. Bañares, I. E. Wachs, *Catalysis Today*, **2017**, 283, 27.
- [47] M. A. Banares, M. O. Guerrero-Perez, J. L. G. Fierro, G. G. Cortez, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 3337.
- [48] M. A. Bañares, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 5293.
-



- 
- [49] scifinder.cas.org, 15.02.2019
- [50] S. M. Bennici, B. M. Vogelaar, T. A. Nijhuis, B. M. Weckhuysen, *Angewandte Chemie*, **2007**, 119, 5508.
- [51] T. A. Nijhuis, S. J. Tinnemans, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, 4361.
- [52] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 221, 397.
- [53] P. W. Atkins, A. Höpfner, A. Schleitzer, M. Bär, *Physikalische Chemie*, Vol. 4, VCH Weinheim, **2004**.
- [54] J. M. Hollas, M. Beckendorf, S. Wohlrab, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Springer DE, **2000**.
- [55] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Vol. 2, VCH Weinheim, **1985**.
- [56] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [57] C. M. Schilling, *Operando Spectroscopy and DFT Modeling of Gold/Ceria Catalysts for CO Oxidation and Water-Gas Shift Reaction*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2018**.
- [58] I. E. Wachs, *Catalysis Today*, **2005**, 100, 79.
- [59] I. E. Wachs, *Catalysis Today*, **1996**, 27, 437.
- [60] S. A. Druet, J.-P. E. Taran, *Progress in quantum Electronics*, **1981**, 7, 1.
- [61] [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/spez\\_tech\\_nik.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/raman\\_spektroskopie/spezielle\\_techniken/ra\\_2\\_3\\_2/cars\\_m29ht1100.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/spez_tech_nik.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/raman_spektroskopie/spezielle_techniken/ra_2_3_2/cars_m29ht1100.vscml.html), 12.11.2018
- [62] B. Dietzek, D. Cialla, M. Schmitt, J. Popp, in *Confocal Raman Microscopy*, Vol. 158 (Eds.: T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski), Springer Berlin Heidelberg, **2011**, 21-42.
- [63] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Catalysis Reviews*, **2005**, 47, 125.
- [64] J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *Catalysis Letters*, **2005**, 99, 5.
- [65] S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, P. Boye, C. G. Schroer, *Catalysis Today*, **2007**, 126, 54.
- [66] B. Kimmerle, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, P. Glatzel, P. Boye, S. Stephan, C. G. Schroer, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 3037.
- [67] M. G. O'Brien, A. M. Beale, S. D. M. Jacques, M. Di Michiel, B. M. Weckhuysen, *ChemCatChem*, **2009**, 1, 99.
- [68] Y. Dong, M. Geske, O. Korup, N. Ellenfeld, F. Rosowski, C. Dobner, R. Horn, *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 350, 799.
- [69] R. Horn, N. J. Degenstein, K. A. Williams, L. D. Schmidt, *Catalysis Letters*, **2006**, 110, 169.
- [70] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis*, **2006**, 242, 92.
- [71] O. Korup, C. F. Goldsmith, G. Weinberg, M. Geske, T. Kandemir, R. Schlögl, R. Horn, *Journal of Catalysis*, **2013**, 297, 1.

- 
- [72] S. Heiner, D. Ying, H. Raimund, *Chemical Engineering & Technology*, **2016**, 39, 2011.
- [73] A. Urakawa, F. Trachsel, P. R. von Rohr, A. Baiker, *Analyst*, **2008**, 133, 1352.
- [74] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, X. Zhang, *ELECTROPHORESIS*, **2003**, 24, 3239.
- [75] A. Urakawa, N. Maeda, A. Baiker, *Angewandte Chemie*, **2008**, 120, 9396.
- [76] R. J. Gorte, *AIChE Journal*, **2010**, 56, 1126.
- [77] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews*, **1996**, 38, 439.
- [78] E. Aneggi, M. Boaro, C. d. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Journal of Alloys and Compounds*, **2006**, 408-412, 1096.
- [79] C. Chatzichristodoulou, P. T. Blennow, M. Søgaaard, P. V. Hendriksen, M. B. Mogensen, in *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 623-782.
- [80] Z.-A. Qiao, Z. Wu, S. Dai, *ChemSusChem*, **2013**, 6, 1821.
- [81] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, O. Touret, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, 87, 1601.
- [82] V. Goldschmidt, L. Thomassen, *Skrifter utgitt Norske Videnskaps-Akademi, Oslo. 1: Math. Nat. Klasse*, **1923**, 5, 1.
- [83] M. Ricken, J. Nölting, I. Riess, *Journal of Solid State Chemistry*, **1984**, 54, 89.
- [84] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *Journal of Catalysis*, **1984**, 86, 254.
- [85] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, O. Touret, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1994**, 90, 773.
- [86] J. El Fallah, S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Majerus, O. Touret, F. Villain, F. Le Normand, *The Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, 5522.
- [87] Y. Lee, G. He, A. J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I. P. Herman, *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133, 12952.
- [88] C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess, M. V. Ganduglia-Pirovano, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2017**, 121, 20834.
- [89] C. Schilling, C. Hess, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, 122, 2909.
- [90] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 24380.
- [91] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer, S. H. Overbury, *Langmuir*, **2010**, 26, 16595.
- [92] M. Lin, Z. Y. Fu, H. R. Tan, J. P. Y. Tan, S. C. Ng, E. Teo, *Crystal Growth & Design*, **2012**, 12, 3296.
- [93] S. Illies, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2016**, 55, 8509.
- [94] A. Brückner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrup, M. Kant, *Journal of Catalysis*, **2007**, 245, 369.
- [95] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 210, 13.
- [96] N. Mizuno, M. Misono, *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 199.
- [97] O. Watzenberger, T. Haeberle, D. T. Lynch, G. Emig, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 68* (Eds.: C. H. Bartholomew, J. B. Butt), Elsevier, **1991**, 441-448.
-

- 
- [98] A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, H. Vogel, *Topics in Catalysis*, **2016**, 1.
- [99] R. Grasselli, *Topics in Catalysis*, **2002**, 21, 79.
- [100] J. C. Védrine, *Topics in Catalysis*, **2002**, 21, 97.
- [101] A. D. Tenten, U. D. Hammon, P. D. Weidlich, (Ed.: B. AG), Google Patents, **1995**.
- [102] E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, R. Schlögl, T. Ressler, *Catalysis Today*, **2007**, 126, 112.
- [103] R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, Y. Uchida, *Topics in Catalysis*, **2001**, 15, 219.
- [104] T. V. Andrushkevich, *Catalysis Reviews*, **1993**, 35, 213.
- [105] J. Kunert, A. Drochner, J. Ott, H. Vogel, H. Fues, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 269, 53.
- [106] C. Schmitt, L. Giebeler, R. Schierholz, S. Endres, C. Fasel, H. Vogel, H. Fues, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **2007**, 221, 1525.
- [107] J. Tichý, J. Švachula, J. Machek, N. C. Allachverdova, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1986**, 31, 159.
- [108] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 174, 169.
- [109] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 185, 291.
- [110] Y. Uchida, G. Mestl, O. Ovsitser, J. Jäger, A. Blume, R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 187, 247.
- [111] C. Chen, N. Kosuke, T. Murayama, W. Ueda, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 2869.
- [112] S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, W. Ueda, *Catalysis Today*, **2014**.
- [113] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, H. Hibst, *Catalysis Letters*, **1997**, 44, 153.
- [114] A. H. Adams, F. Haaß, T. Buhrmester, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, H. Fues, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 216, 67.
- [115] G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, H. Vogel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2005**, 631, 1289.
- [116] C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Topics in Catalysis*, **2014**, 57, 1163.
- [117] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 325, 237.
- [118] J. Tichý, J. Machek, *Catalysis Letters*, **1992**, 15, 401.
- [119] M. E. S. Breiter, H.-G. Lintz, A. Tenten, H. Hibst, *Applied Catalysis*, **1996**, 134, 81.
- [120] V. M. Bondareva, T. V. Andrushkevich, Y. D. Pankratiev, V. M. Turkov, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1986**, 32, 387.
- [121] V. M. Bondareva, T. V. Andrushkevich, E. A. Paukshtis, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1986**, 32, 71.
- [122] L. Kihlberg, *Acta Chemica Scandinavia*, **1959**, 13, 954.

- 
- [123] E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, R. Schlögl, T. Ressler, *Catalysis Today*, **2007**, 126, 112.
- [124] H. Gruber, E. Krautz, *physica status solidi (a)*, **1980**, 62, 615.
- [125] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2008**.
- [126] N. Yamazoe, L. Kihlberg, *Acta Crystallographica Section B*, **1975**, 31, 1666.
- [127] C. Schmitt, *Charakterisierung von V/W- und Mo/W-Mischoxiden als Katalysatoren für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [128] J. Kunert, *Untersuchungen zu Acroleinoxidation am Mo/V/W-Mischoxidsystem - Über die Präparationsstrategie zum katalytischen Verständnis*, Dissertation, TU Darmstadt (Darmstadt), **2003**.
- [129] H. Sitepu, *Powder Diffraction*, **2009**, 24, 315.
- [130] L. Kihlberg, *ARKIV FOR KEMI*, **1964**, 21, 427.
- [131] F. Portemer, M. Sundberg, L. Kihlberg, M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry*, **1993**, 103, 403.
- [132] P. L. Gai-Boyes, *Catalysis Reviews*, **1992**, 34, 1.
- [133] J. Tichý, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 157, 363.
- [134] S. Ishikawa, W. Ueda, *Catalysis Science & Technology*, **2016**, 6, 617.
- [135] T. V. Andrushkevich, V. M. Bondareva, G. Y. Popova, Y. D. Pankratiev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1994**, 52, 73.
- [136] G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 162, 463.
- [137] M. Fehlings, *Transiente kinetische Untersuchungen an Mo/V-Oxidverbindungen - Ein Rational Catalyst Design für die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2000**.
- [138] G. Mestl, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2002**, 33, 333.
- [139] A. Blume, *Synthese und strukturelle Untersuchungen von Molybdän-, Vanadium- und Wolframoxiden als Referenzverbindungen für die heterogene Katalyse*, **2004**.
- [140] V. D. Sokolovskii, O. Y. Ovsitser, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1992**, 46, 415.
- [141] O. Y. Ovsitser, V. D. Sokolovskii, *Catalysis Letters*, **1993**, 17, 239.
- [142] T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle, R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, **2000**, 191, 75.
- [143] N. Ohler, A. T. Bell, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 23419.
- [144] B. Grzybowska-Świerkosz, *Topics in Catalysis*, **2000**, 11, 23.
- [145] I. E. Wachs, K. Routray, *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 1235.
- [146] O. Y. Ovsitser, K. S. Guljaev, V. D. Sokolovskii, *Catalysis Letters*, **1991**, 8, 379.
- [147] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chemical Engineering Science*, **1954**, 3, Supplement 1, 41.
- [148] G. Y. Popova, T. V. Andrushkevich, I. I. Zakharov, Y. A. Chesalov, *Kinetics and Catalysis*, **2005**, 46, 217.
- [149] E. M. Erenburg, T. V. Andrushkevich, G. Y. Popova, A. A. Davydov, V. M. Bondareva, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1979**, 12, 5.

- 
- [150] L. B. Levy, P. B. DeGroot, *Journal of Catalysis*, **1982**, 76, 385.
- [151] M. M. Lin, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 207, 1.
- [152] H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Huthmacher, G. Emig, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, 1445.
- [153] G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, *Catalysis Today*, **2004**, 91–92, 275.
- [154] T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, H. Vogel, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 2053.
- [155] S. Endres, *Über den Einfluss von Wasser auf die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W- Mischoxidkatalysatoren*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [156] T. Petzold, *Funktion und Bedeutung von Hydroxylgruppen bei der Mischoxidkatalysierten Selektivoxidation von Acrolein*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2014**.
- [157] M. Fehlings, *Transiente kinetische Untersuchungen an MO/V-Oxidverbindungen ein rational catalyst design für die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2000**.
- [158] J. Kunert, *Untersuchungen zur Acroleinoxidation am Mo/V/W-Mischoxidsystem - Über die Präparationsstrategie zum katalytischen Verständnis*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2003**.
- [159] T. Jekewitz, *Über die Performance der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an modifizierten Mo/V/W- Mischoxidkatalysatoren*, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2012**.
- [160] S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, C. Hess, B. Etzold, H. Vogel, *ChemCatChem*, **2019**, 11, 3242.
- [161] E. M. Al'kaeva, T. V. Andrushkevich, O. Y. Ovsitser, V. D. Sokolovskii, *Catalysis Today*, **1995**, 24, 357.
- [162] K. Krauß, *Entwicklung und Einsatz einer DRIFTS-messzelle zur In-situ-Spektroskopie heterogen katalysierter Gasphasenoxidationen*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2000**.
- [163] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**, 4, 812.
- [164] M. Dieterle, G. Mestl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**, 4, 822.
- [165] M. Dieterle, *In Situ Resonance Raman Studies of Molybdenum Oxide Based Selective Oxidation Catalysts*, PhD, technische Universität Berlin (Berlin), **2001**.
- [166] W. Ueda, K. Asakawa, C.-L. Chen, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Journal of Catalysis*, **1986**, 101, 360.
- [167] Y. Moro-oka, W. Ueda, D.-H. He, in *Dynamic Processes on Solid Surfaces* (Ed.: K. Tamaru), Springer US, **1993**, 283-305.
- [168] <https://www.korth.de/index.php/material.html>, 11.12.2018
- [169] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Witten, **2015**.
- [170] N. Dürr, *Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäurekatalysatoren Untersuchungen zur Wasser- und Sauerstoffdynamik* -, PhD-Thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2014**.
- [171] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S. W. Sing Kenneth, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 87, **2015**, p. 1051.

- 
- [172] L. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, M. Suenaga, *Physical Review B*, **2004**, 69, 125415.
- [173] G. Balducci, M. S. Islam, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 677.
- [174] Q.-L. Meng, C.-i. Lee, S. Shigeta, H. Kaneko, Y. Tamaura, *Journal of Solid State Chemistry*, **2012**, 194, 343.
- [175] A. Le Gal, S. Abanades, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 4739.
- [176] B. Bulfin, A. J. Lowe, K. A. Keogh, B. E. Murphy, O. Lübben, S. A. Krasnikov, I. V. Shvets, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 24129.
- [177] E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Imperial College Press, London*, **2013**, 565.
- [178] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, **2000**, 129, 63.
- [179] Y. G. Wei, X. Zhu, K. Z. Li, Y. N. Zheng, H. Wang, *Advanced Materials Research*, **2013**, 641-642, 123.
- [180] T. Lunkenbein, F. Girgsdies, A. Wernbacher, J. Noack, G. Auffermann, A. Yasuhara, A. Klein-Hoffmann, W. Ueda, M. Eichelbaum, A. Trunschke, R. Schlögl, M. G. Willinger, *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54, 6828.
- [181] P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, 9, 3577.
- [182] A. B. M. Baerns, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Deutschland, **2008**.
- [183] G. Compagnini, O. Puglisi, G. Foti, *Carbon*, **1997**, 35, 1793.
- [184] R. Escribano, J. J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev, *Vibrational Spectroscopy*, **2001**, 26, 179.
- [185] *Bruker Optik GmbH, Senterra - Raman Microscopes (Broschüre)*.



## 8 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Polarisierbarkeit	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
$\alpha_b$	Reduktionsgrad Bulk	
$\alpha_s$	Reduktionsgrad Oberfläche	
$\beta$	Heizrate	$\text{K min}^{-1}$
$\Delta i$	absoluter Fehler der Messgröße i	
$\Delta_{\text{Rel}} i$	relativer Fehler der Messgröße i	
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge des Lichts	nm
$\nu_{\text{ex}}$	Schwingungsfrequenz der Lichtquelle	$\text{s}^{-1}$
$\nu_{\text{vib}}$	Schwingungsfrequenz des Übergangs	$\text{s}^{-1}$
$\sigma$	Standardabweichung	
$\varphi$	Volumenanteil der Komponente i	vol.-%
$\psi$	Wellenfunktion	

### Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A(\text{Signal})$	Signalfläche Gaschromatograph	mV s
$c$	Konzentration einer Komponente i	$\text{mol L}^{-1}$
$d_{\text{Apertur}}$	Durchmesser	$\mu\text{m}$
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$h$	Planksches Wirkungsquantum	J s
$I_{\text{MoVW}}$	Integralbereich Raman-Spektrum von 1100 bis 550 $\text{cm}^{-1}$	
$I_{\text{Tot}}$	Integralbereich Raman-Spektrum von 1100 bis 50 $\text{cm}^{-1}$	
$I_{\text{MoVW}} \cdot I_{\text{Tot}}^{-1}$	spektrales Verhältnis	a.u.
$k$	Geschwindigkeitskonstante	
$m$	Masse	g
$M$	Molmasse	$\text{g mol}^{-1}$
$N$	Anzahl	/
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	$\text{mol s}^{-1}$
NA	Numerische Apertur	/
$p$	Druck	bar



Symbol	Bedeutung	Einheit
P	Leistung	mW
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	
$R_v$	Übergangsdipolmoment	/
$S_P^D$	Differentielle Selektivität	%
S	integrale Selektivität	%
$s_{Wand}$	Wandstärke	mm
$s_y$	Streuung des Y-Wertes	
T	Temperatur	°C
$t$	Zeit	s
$t_{on-stream}$	On-Stream-Zeit	s
$\dot{V}$	Volumenstrom	ml min <sup>-1</sup> (STP)
w	Massenanteil	% (g g <sup>-1</sup> )
WD	Arbeitsabstand Objektiv	mm
X	Umsatz	%
x	Ortskoordinate	/
Y	Ausbeute	%

Abkürzung	Bedeutung
AA	engl.: <i>Acrylic Acid</i>
ACR	Acrolein
ACR-D4	perdeutertes Acrolein
BET	Isotherme nach dem Modell von Brunauer, Emmet und Teller
CCD	engl.: <i>charge coupled device</i>
DRIFT-Spektroskopie	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
EDX	engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
EXAFS	engl.: <i>extended X-ray absorption fine structure</i>
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GV	Gasversorgung
IR	Infrarot-Spektroskopie
M	Motor
MAC	Methacrolein



Abkürzung	Bedeutung
MAA	engl.: <i>Methacrylic Acid</i>
MFC	Massflowcontroller
MOX	Mischoxid
NMR	engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskop
SKT	Skalenteile
UV-vis	Spektroskopiemethode im Ultravioletten und sichtbarem Spektralbereich
XRD	engl.: <i>X-ray diffraction</i>

## 9 Anhang

### 9.1 *In situ* / *operando* Apparatur

#### 9.1.1 Fließbild der Anlage

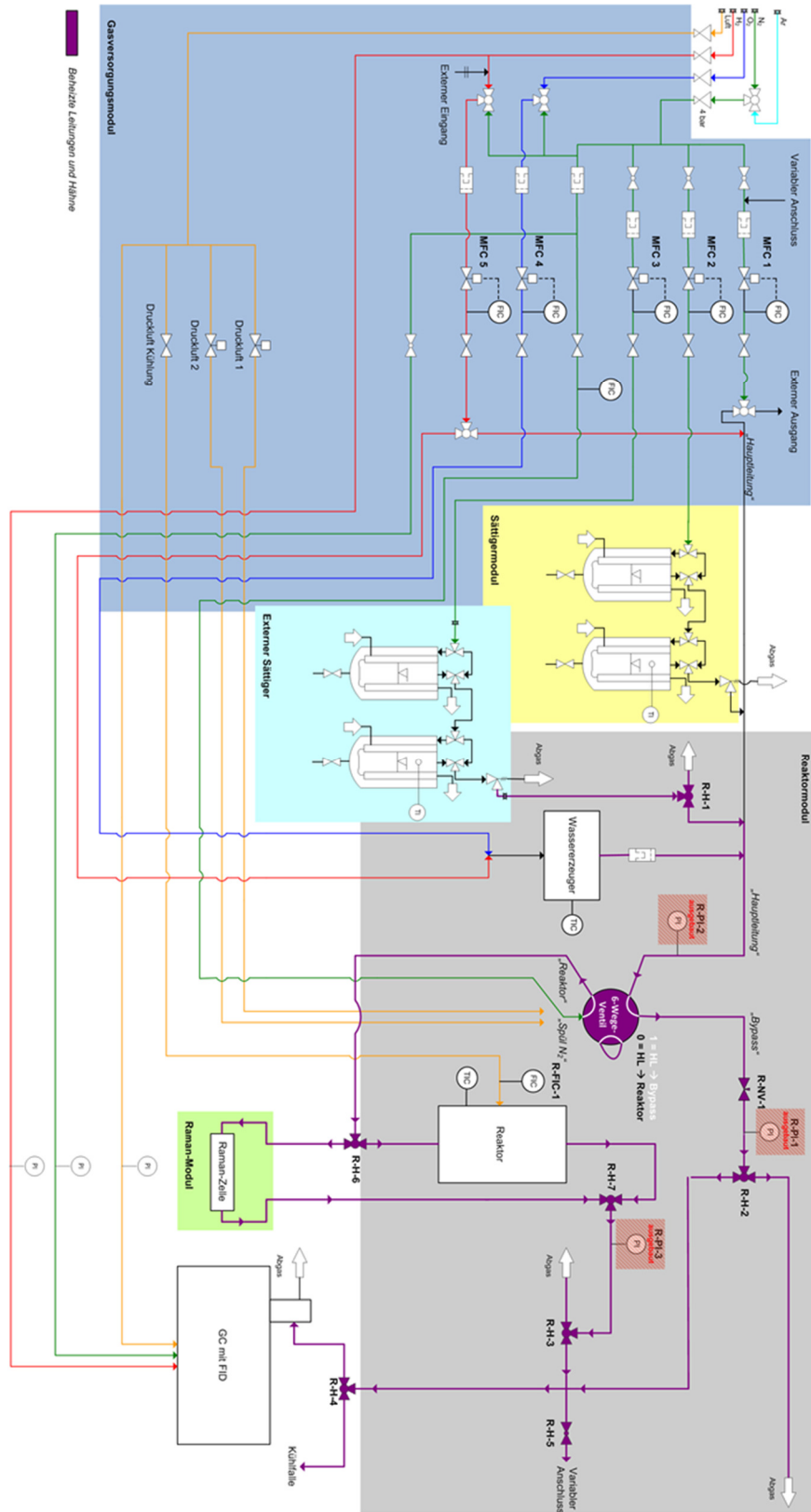


Abbildung 9-1: Detailliertes Fließbild der *in situ* / *operando* Raman-Apparatur.

### 9.1.2 Betriebstemperaturen

Tabelle 9-1: Betriebstemperaturen relevanter Anlagenkomponenten

Komponente	T / °C
Wasssererzeuger	280
Begleitheizung	170
Reaktor	Siehe Versuchsdurchführung

### 9.1.3 Betriebsparameter Sättigermodul

Tabelle 9-2: Betriebsparameter Sättigermodul.

Parameter	ACR	MAC
$T_{S1} / ^\circ\text{C}$	-1,8	10,1
$T_{Sz} / ^\circ\text{C}$	-2,3	10,6
$\dot{V}(N_2) / \text{mL min}^{-1} \text{ (STP)}$	9	9

### 9.1.4 Betriebsparameter *online* Gaschromatograph

#### Betriebsparameter

Tabelle 9-3: Säulenparameter FS-FFAP-CB-0.5-Kapillarsäule.

Säulenparameter	
Beschichtung	Polyethylenglykol partiell verestert mit 2-Nitroterephthalsäure
Max. Temperatur	220 °C
Länge	25 m
Außendurchmesser	0,44 mm
Innendurchmesser	0,32 mm
Filmdicke	50 µm

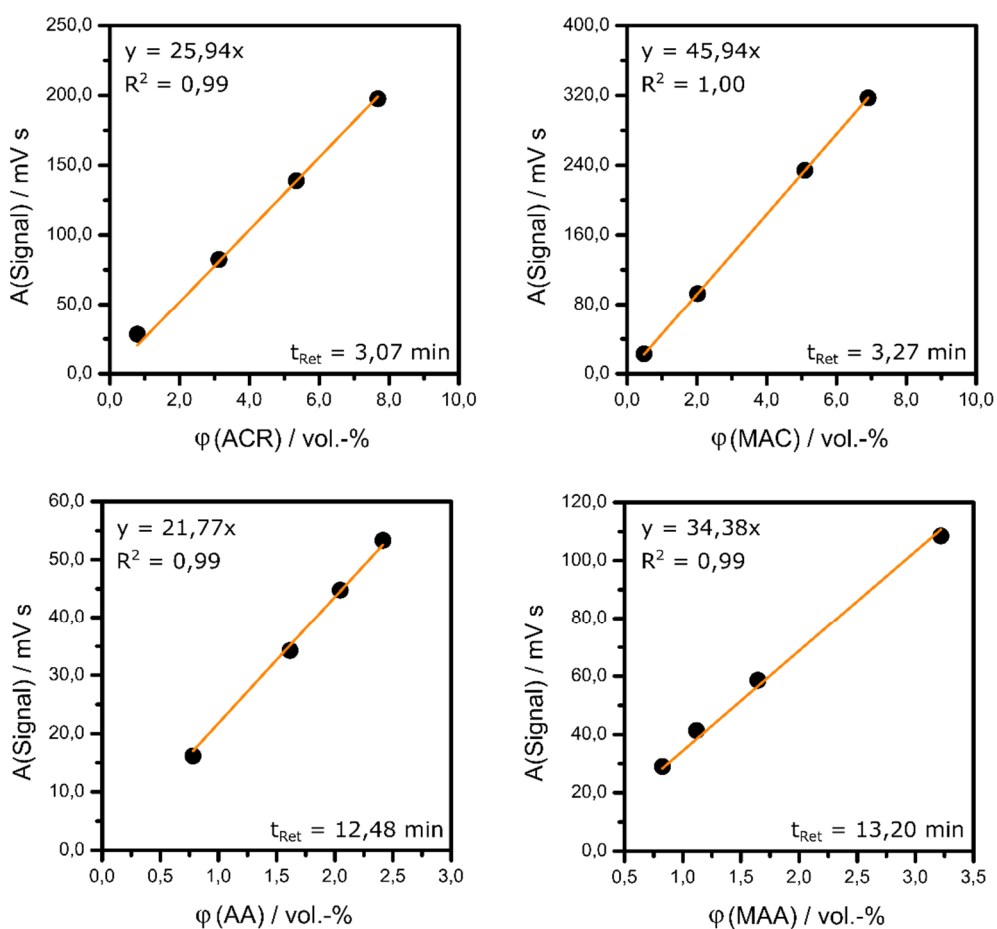
Tabelle 9-4: Betriebstemperaturen online Gaschromatograph.

Komponente	T / °C
Injektor	180
FID	180
Ofen	$T_{\text{Start}} = 70, T_{\text{End}} = 90, \beta = 10 \text{ K min}^{-1}$

**Tabelle 9-5:** Betriebsdruck Gasversorgung *online* Gaschromatograph.

Komponente	p / bar
Carrier Gas A	0,39
Carrier Gas B	0,40
Air B	0,75
H <sub>2</sub> B	0,75
Split	0,32
Pneumatik Siemens Flüssigdosierventil	0,37
Auxiliary Gas FID	0,60

## Kalibrierung



**Abbildung 9-2:** Übersicht Kalibriergraden der flüssigen organischen Komponenten Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure und Essigsäure. Jeder Punkt wurde dreifach bestimmt.

### 9.1.5 Details Raman-Mikroskop

#### Technische Details Raman-Mikroskop

**Tabelle 9-6:** Laserquellen Raman-Mikroskop.

Laserquelle	$\lambda_{\text{Laser}} / \text{nm}$	$P_{\text{Max}} / \text{mW}$
Nd-YAG (Feststoff)	532	50
He-Ne (Gas)	633	30-35
AlGaAs(Diode)	785	100

**Tabelle 9-7:** Technische Details Spektrograph Raman-Mikroskop.

$\lambda_{\text{Laser}} / \text{nm}$	Gitter / Linien $\text{mm}^{-1}$	Auflösung / $\text{cm}^{-1}$		Apertur / $\mu\text{m}$
		$d_{\text{Apertur}} = 25 \mu\text{m}$	$d_{\text{Apertur}} = 50 \mu\text{m}$	
532	400	9	15	25 (rund) 50 (rund) 25 x 1000 (Spalt) 50 x 1000 (Spalt)
	1200	3	5	
633	400	9	15	
	1800	3	5	
785	400	9	15	
	1200	3	5	

**Tabelle 9-8:** Übersicht Objektive Raman-Mikroskop (WD = working distance, NA = Numerische Apertur).

Objektiv	WD / mm	NA / a.u.
20-fach	1,3	0,4
20-fach (Long Range)	12	0,4
50-fach	0,38	0,75

#### Messroutine Raman

Für das Einstellen der Messtiefe wurde die Oberfläche des Sichtfensters fokussiert. Anschließend wurde eine Messtiefe von  $750 \mu\text{m}$  angesteuert. Vor Beginn der Analyse wurde ein Übersichtsbild des Katalysators erstellt und im Falle der Einzelpunktmessung eine repräsentative Stelle in der Mitte des Katalysatorbetts ausgewählt. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte in Abhängigkeit der eingestellten Integrationszeit in einem Zeitintervall von 5 oder 15 Minuten.

## 9.2 Validierung

### Messunsicherheit Gasphasenanalyse

Die Messunsicherheit der Gasphasenanalyse wird über die Standardabweichung bestimmt. Der Fehler einer Messgröße wird nach der gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet.

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \Delta z\right)^2 + \dots} \quad (9-1)$$

Für die weitere Berechnung muss der Fehler des Anstiegs der Kalibriergeraden  $m$  der jeweiligen Komponente ermittelt werden. Dieser wird über die Summe der Fehlerquadrate der Messwerte bestimmt.

$$\sum_{i=1}^N A(\text{Signal})^2 = \sum_{i=1}^N [A(\text{Signal})_i - m \cdot \varphi_i]^2 \quad (9-2)$$

Aus der Summe der Fehlerquadrate wird die mittlere Streuung des FID-Signals um die Regressionsgrade ermittelt.

$$s_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \cdot \sum_{i=1}^N [A(\text{Signal})_i - m \cdot \varphi_i]^2} \quad (9-3)$$

Der Fehler des Anstiegs ergibt sich durch Fehlerfortpflanzung.

$$\Delta m = s_y \cdot \sqrt{\frac{N}{N \cdot (\sum_{i=1}^N \varphi_i^2) - (\sum_{i=1}^N \varphi_i)^2}} \quad (9-4)$$

Die Messunsicherheit des Volumenanteils der Gasphase der Komponente  $i$  berechnet sich somit nach.

$$\Delta \varphi_i = \sqrt{\left(\frac{1}{m} \cdot s_y\right)^2 + \left(\frac{A}{m^2} \cdot \Delta m\right)^2} \quad (9-5)$$

Der relative Fehler des Volumenanteils ergibt sich aus dem Verhältnis von Fehler und Messwert.

$$\Delta_{rel} \varphi_i = \frac{\Delta \varphi_i}{\varphi_i} \quad (9-6)$$

Die Ergebnisse der Fehlerrechnung der Volumenanteile sind in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

**Tabelle 9-9:** Ergebnisse der Fehlerberechnung des Volumenanteils von Methacrolein.

$\varphi_i$ / vol.-%	A(Signal) / mV s	$\sum_{i=1}^N A(\text{Signal})^2$ / mV <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	$s_y$ / mV s	$\Delta m$ / mV s vol.-% <sup>-1</sup>	$\Delta\varphi$ / 10 <sup>-3</sup> vol.-%	$\Delta_{\text{rel}}\varphi_i$ / 10 <sup>-3</sup> %
0,48	22,76	0,39	0,44	0,09	2	4,0
2,02	92,57				2	0,9
5,09	234,1				2	0,4
6,90	317,05				2	0,3

**Tabelle 9-10:** Ergebnisse der Fehlerberechnung des Volumenanteils von Methacrylsäure.

$\varphi_i$ / vol.-%	A(Signal) / mV s	$\sum_{i=1}^N A(\text{Signal})^2$ / mV <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	$s_y$ / mV s	$\Delta m$ / mV s vol.-% <sup>-1</sup>	$\Delta\varphi$ / vol.-%	$\Delta_{\text{rel}}\varphi_i$ / %
0,82	29,00	17,73	2,98	1,61	0,05	6,0
1,12	41,36				0,05	5,0
1,65	58,57				0,05	3,0
3,22	108,49				0,05	2,0

**Tabelle 9-11:** Ergebnisse der Fehlerberechnung des Volumenanteils von Acrolein.

$\varphi_i$ / vol.-%	A(Signal) / mV s	$\sum_{i=1}^N A(\text{Signal})^2$ / mV <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	$s_y$ / mV s	$\Delta m$ / mV s vol.-% <sup>-1</sup>	$\Delta\varphi$ / vol.-%	$\Delta_{\text{rel}}\varphi_i$ / vol.-%
0,79	28,38	67,30	5,8	1,13	0,03	3,0
3,12	82,40				0,02	1,0
5,34	138,90				0,03	0,1
7,70	197,60				0,02	2,0

**Tabelle 9-12:** Ergebnisse der Fehlerberechnung des Volumenanteils von Acrylsäure.

$\varphi_i$ / vol.-%	A(Signal) / mV s	$\sum_{i=1}^N A(\text{Signal})^2$ / mV <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	$s_y$ / mV s	$\Delta m$ / mV s vol.-% <sup>-1</sup>	$\Delta\varphi$ / vol.-%	$\Delta_{\text{rel}}\varphi_i$ / vol.-%
0,78	16,16	2,19	1,05	0,86	0,02	2,0
1,6	34,24				0,02	1,0
2,04	44,75				0,02	1,0
2,41	53,32				0,02	1,0

## Messunsicherheit Katalysator-Performance

Die Bestimmung der Messunsicherheit erfolgt durch lineare Fehlerfortpflanzung. Durch Anwenden von Gleichung (9-1) ergeben sich für Umsatz und Selektivität die nachfolgenden Gleichungen.

$$\Delta X = \sqrt{\left(\frac{1}{\varphi_{Aldehyd,ein}} \cdot \Delta \varphi_{Aldehyd}\right)^2 + \left(\frac{\varphi_{Aldehyd,aus}}{\varphi_{Aldehyd,ein}^2} \cdot \Delta \varphi_{Aldehyd}\right)^2} \quad (9-7)$$

$$\Delta S = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{1}{\varphi_{Aldehyd,ein} - \varphi_{Aldehyd,aus}} \cdot \Delta \varphi_{Carbonsäure}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{\varphi_{Carbonsäure,aus} - \varphi_{Carbonsäure,ein}}{(\varphi_{Aldehyd,ein} - \varphi_{Aldehyd,aus})^2} \cdot \Delta \varphi_{Aldehyd}\right)^2} \quad (9-8)$$

Für die Berechnung der Fehlerwerte wird der maximale Fehler der Volumenanteile verwendet. Die nachfolgenden Tabellen geben eine kurze Übersicht der Fehlerwerte einiger Messungen.

**Tabelle 9-13:** Auszug über die Messunsicherheit der Katalysator-Performance der selektiven Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure.

Lfd.-Nr.	$\varphi(\text{O}_2)$ / vol.-%	$X_{\text{ACR}}$ / %	$\Delta X_{\text{ACR}}$ / %	$\Delta_{\text{rel}} X_{\text{ACR}}$ / %	$S_{\text{AA}}$ / %	$\Delta S_{\text{AA}}$ / %	$\Delta_{\text{rel}} S_{\text{AA}}$ / %
<b>DO-275</b>	2,5	98	0,2	0,2	85	3,4	4,0
	5,0	99	0,1	0,1	79	3,2	4,0
	10,0	99	0,1	0,1	72	2,9	4,0
	15,0	99	0,1	0,1	66	2,6	4,0
	20,0	99	0,1	0,1	61	2,5	4,0

**Tabelle 9-14:** Auszug über die Messunsicherheit der Katalysator-Performance der selektiven Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.

Lfd.-Nr.	$X_{\text{MAC}}$ / %	$\Delta X_{\text{MAC}}$ / %	$\Delta_{\text{rel}} X_{\text{MAC}}$ / %	$S_{\text{MAA}}$ / %	$\Delta S_{\text{MAA}}$ / %	$\Delta_{\text{rel}} S_{\text{MAA}}$ / %
<b>DO-ID-165</b>	48	0,1	0,1	27	5,7	21
<b>DO-ID-180</b>	59	0,1	0,1	32	4,8	15



## Messunsicherheit Raman - Einzelpunktmessung

Die Messunsicherheit der Einzelpunktmessung wurde aus der Standardabweichung der Grundgesamtheit von 10 Messwerten bestimmt. Die Messung erfolgte unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei einer Temperatur von 300 °C. Für die Bestimmung der Messunsicherheit wurden die Daten aus Versuch DO-209 verwendet.

$$\sigma(I_{MoVW} \cdot I_{Tot}^{-1}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (I_{MoVW} \cdot I_{Tot}^{-1} - \overline{I_{MoVW} \cdot I_{Tot}^{-1}})^2}{N}} \quad (9-9)$$

Daraus ergibt sich ein relativer Fehler von 2 %.

## Messunsicherheit Raman – Ortsaufgelöste Messung

### Modellsystem CeO<sub>2</sub>

Der Reduktionsgrad der CeO<sub>2</sub>-Probe wird qualitativ aus der Lage der F<sub>2G</sub>-Bande bestimmt. Die Messunsicherheit ergibt sich aus der Wellenzahlgenauigkeit des Spektrometers und beträgt nach Angaben des Herstellers 0,1 cm<sup>-1</sup> [185].

### Modellsystem Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>

Die Messunsicherheit der ortsaufgelösten Messung wurde durch ein *operando* mapping unter inerten Bedingungen für T = 300 °C bestimmt. Dabei wurde der Katalysator in axialer Richtung auf einer Länge von 9,8 mm in axialer Richtung mit Δx = 170 μm (N = 60). Die Messung erfolgte vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang und umgekehrt. Der relative Fehlerwert ergibt sich aus:

$$\Delta I_{MoVW} \cdot I_{Tot}^{-1} = \frac{1}{N} \cdot 100 \% \sum_{i=1}^{120} \frac{|I_{MoVW} \cdot I_{Tot}^{-1}(\text{Eingang} \rightarrow \text{Ausgang}) - I_{MoVW} \cdot I_{Tot}^{-1}(\text{Ausgang} \rightarrow \text{Eingang})|}{I_{MoVW} \cdot I_{Tot}^{-1}(i)} \quad (9-10)$$

Aus den Messdaten des Versuchs DO-279 ergibt sich ein relativer Fehler von 16 % für I<sub>MoVW</sub> I<sub>Tot</sub><sup>-1</sup>.

### 9.3 Konstruktionszeichnungen optimierte *operando* Messzelle

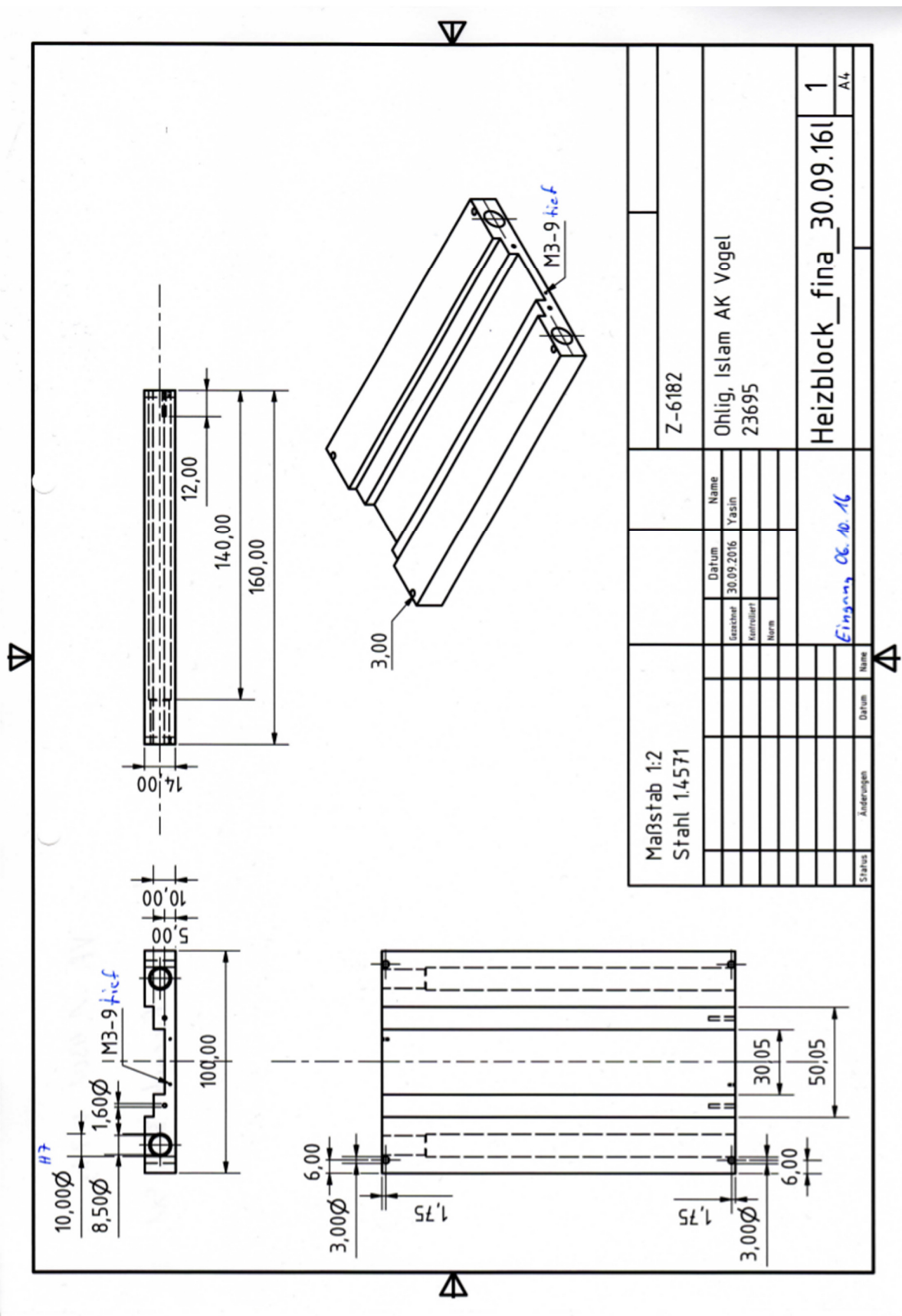


Abbildung 9-3: Konstruktionszeichnung Heizblock (Erstellt mit der CAD-Software *Inventor*® 2017 der Firma *Autodesk*).

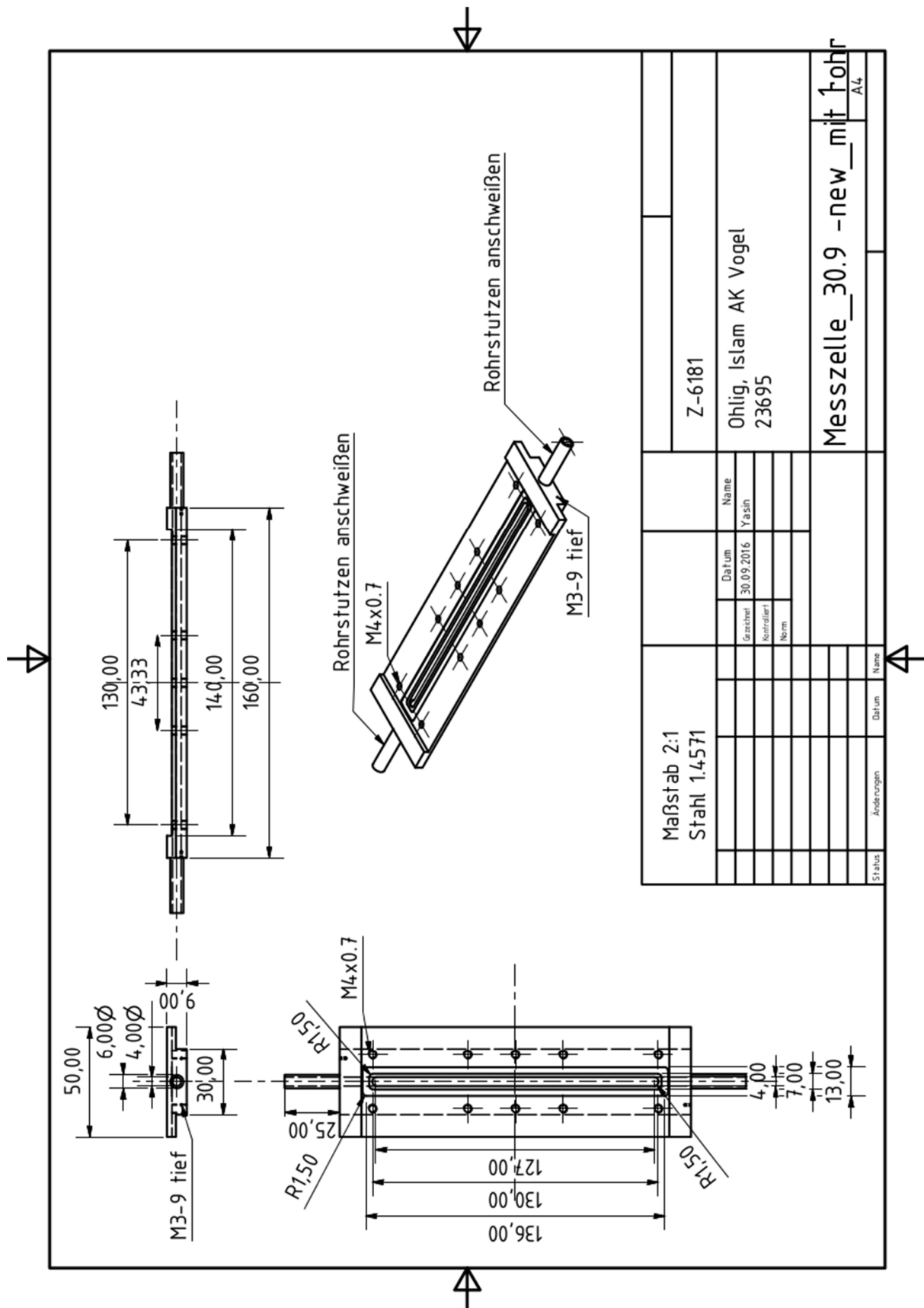
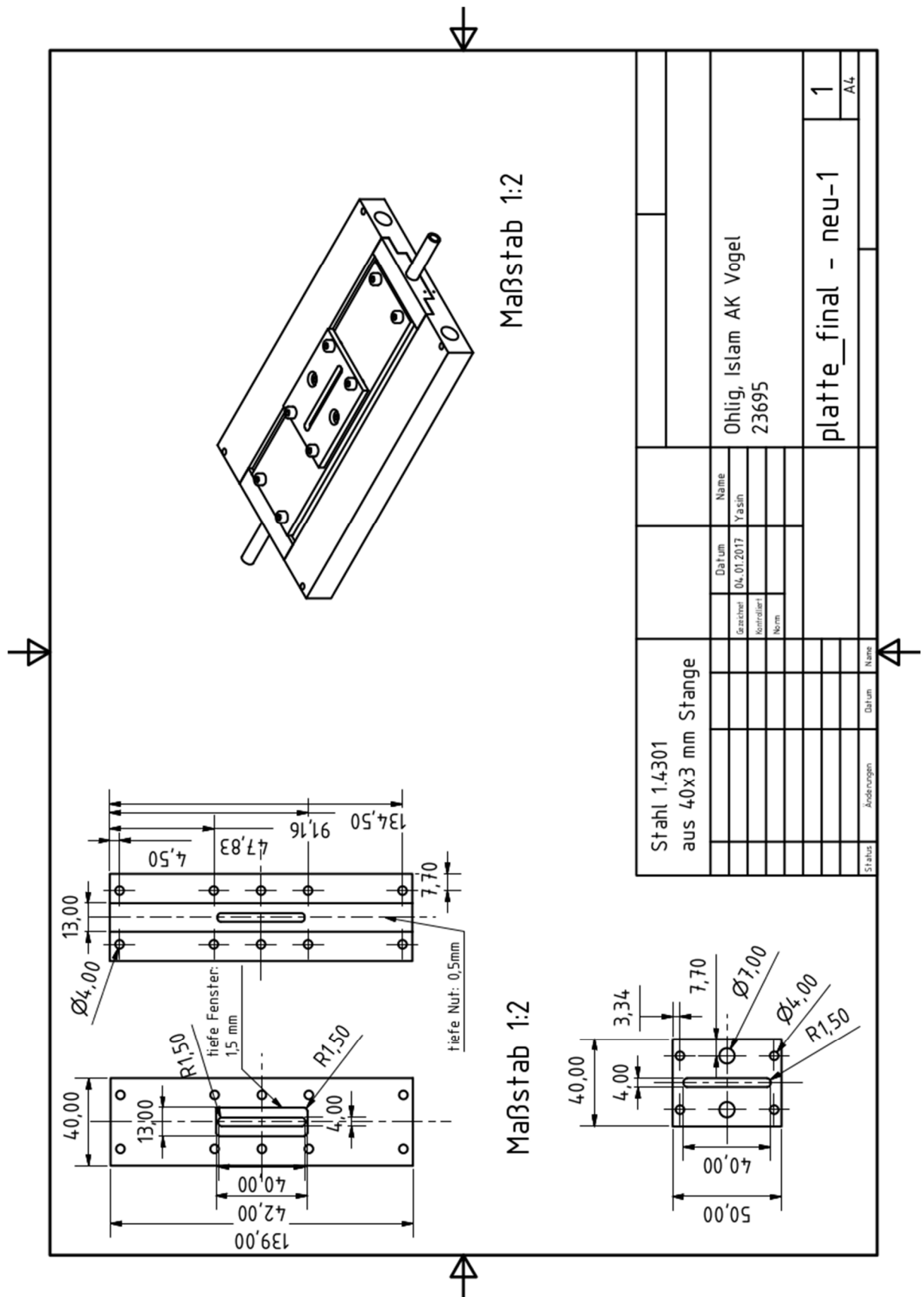


Abbildung 9-4: Konstruktionszeichnung Reaktorblock mit Sichtfenster (Erstellt mit der CAD-Software *Inventor*® 2017 der Firma *Autodesk*).



**Abbildung 9-5:** Konstruktionszeichnung Spannrahmen (Erstellt mit der CAD-Software *Inventor*® 2017 der Firma Autodesk).

## 9.4 Messdatenverzeichnis

Die verwendeten Rohdaten und ausgewerteten Messungen sind auf einem lokalen Server im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold hinterlegt. Die Daten sind entsprechend der Gliederung dieser Arbeit sortiert. Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht der verwerteten Daten dieser Arbeit.

**Tabelle 9-15:** Übersicht der verwendeten Messdaten für Abschnitt 5.2 Optimierung *operando* Messzelle.

Kapitel	Experiment	Material	Aldehyd	Lfd.-Nr.	Datum (yyyy-mm-dd)
5.2.1	Referenzmessung	Quarzglas Spahir Magnesiumfluorid		DO-YI-051	2016-07-18
5.2.2	Leerrohrmessung	Quarzglas	ACR MAC	DO-YI-058 DO-YI-057	2016-06-30 2016-06-29
		Stahl	ACR MAC	DO-YI-061 DO-YI-060	2016-07-05 2016-07-04
	Vergleichende Aktivitätsmessung	Quarzglas Stahl	ACR ACR	DO-YI-091 DO-YI-121	2016-08-11 2016-09-28
5.2.4	Leerrohrmessung	Stahl Quarzglas	MAC MAC	DO-YI-152 DO-ID-165	2017-02-06 2017-04-11
	Vergleich zwischen <i>operando</i> Messzelle und senkrechten Rohrreaktor	Stahl Quarzglas	MAC ACR	DO-ID-180 DO-YI-077	2017-05-03 2016-07-25
	Vergleich Raman-Signal unter <i>operando</i> Bedingungen	Magnesiumfluorid	ACR	DO-YI-153	2017-02-16

**Tabelle 9-16:** Übersicht der verwendeten Messdaten für Abschnitt 5.4 Ergebnisse und Diskussion – Simplex Modellsystem CeO<sub>2</sub>.

Kapitel	Experiment	Lfd.-Nr.	Bemerkung	Datum (yyyy-mm-dd)
5.4.2	Verhalten unter oxidativen und reduktiven Bedingungen	DO-282	Extraktion der Spektren aus Reduk-I und ReOx-I	2018-05-15
5.4.3	Verhalten bei zyklischer Fahrweise	DO-282		2018-05-15
5.4.4	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Sauerstoffkapazität	DO-288	Extraktion der Spektren aus der Einfahrphase der mapping-Experimente	2018-04-16
5.4.5	<i>In situ</i> mapping unter <i>operando</i> Bedingungen	DO-288		2018-04-16

**Tabelle 9-17:** Übersicht der verwendeten Messdaten für Abschnitt 5.6 Ergebnisse und Diskussion – Komplexes System  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

Kapitel	Experiment	Lfd-Nr.	Bemerkung	Datum (yyyy-mm-dd)
5.6.2	Verhalten in einer oxidativen Atmosphäre	DO-DK-148		2017-01-10
		DO-151	<i>Ex situ</i> mapping	2017-01-11
5.6.3	Verhalten bei zyklischer Fahrweise	DO-258		2018-02-24
5.6.4	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die selektive Oxidation von Acrolein	DO-275		2018-04-16
5.6.5	<i>In situ</i> mapping unter <i>operando</i> Bedingungen	DO-259		2018-02-26

**Tabelle 9-18:** Übersicht der verwendeten Messdaten für Abschnitt 5.8 Ergebnisse und Diskussion – Vergleich der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

Kapitel	Experiment	Aldehyd	Lfd-Nr.	Bemerkung	Datum (yyyy-mm-dd)
5.8.1	Einzeldosierung von Acrolein und Methacrolein ohne Wasserzusatz	ACR	DO-SR-239	-	2017-12-13
		MAC	DO-SR-242	-	2017-12-18
	Einzeldosierung von Acrolein D-4 ohne Wasserzusatz	ACR-D4	DO-220	-	2017-10-03
	Coke-Bildung unter Reaktionsbedingungen	ACR	DO-258	Extraktion aus Reak-II	2018-02-24
		MAC	DO-267		2018-03-26
5.8.2	Verhalten unter zyklischer Fahrweise	ACR	DO-258	-	2018-02-24
		MAC	DO-267	-	2018-03-26
5.8.3	Aldehyd-Austausch ACR/MAC/ACR unter prozessrelevanten Bedingungen	-	DO-SR-251	-	2018-01-15

## 9.5 Verwendete Chemikalien

Tabelle 9-19: Liste der verwendeten Chemikalien dieser Arbeit.

Stoff	Summenformel	M g mol <sup>-1</sup>	Reinheit	Hersteller
Acrolein <sup>1)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	56,1	> 95	BASF
Acrylsäure <sup>1)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	72,1	> 95	BASF
Ammoniumheptamolybdat-tetrahydrat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> × 4 H <sub>2</sub> O	1235,9	99	Acros Organics
Ammoniummetawolframat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2956,3	> 99	Acros Organics
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	382,0	99	Sigma Aldrich
Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,1	100	Carl Roth
Ethanol <sup>1)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,1	-	-
Methacrolein <sup>1)</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	70,1	> 95	BASF
Methacrylsäure	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86,1	99,5	Arcos Organics
Molekularsieb 4 Å <sup>2)</sup>	-	-	-	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	NaOH	40,0	-	Merck
Oxalsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> × 2 H <sub>2</sub> O	126,1	98	Acros organics
Phenothiazin <sup>3)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NS	199,3	99	Arcos Organics
Platin, geträgert	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	Shimadzu Corporation
Pufferlösungen <sup>4)</sup>	-	-	-	Roth
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,1	-	Sigma Aldrich
Vanadylsulfat	VO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> × 5 H <sub>2</sub> O	253,0	99	Acros Organics

<sup>1)</sup>= technisch, <sup>2)</sup>= zum Trocknen der flüssigen organischen Komponenten, <sup>3)</sup>= zur Stabilisierung der temperierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde in der Sättigerkomponente, <sup>4)</sup> = pH 4 und pH 7 ( $\pm$  0,02) für die Kalibrierung einer pH-Elektrode

**Tabelle 9-20:** Liste der verwendeten Gase.

Gas	Summenformel	$M / \text{g mol}^{-1}$	Reinheit	Hersteller
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	21,98	3.50	Westfalen
Stickstoff <sup>1)</sup>	N <sub>2</sub>	28,00	6.0	Linde
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	2,00	5.0	Westfalen


<sup>1)</sup> = kaltvergaster Stickstoff aus Hausleitung, Reinheit laut Herstellerangaben

### 9.5.1 Herstellung von perdeutierten Acrolein (ACR-D4)

Die Herstellung des perdeutierten Acroleins (ACR-D4) erfolgte durch die selektive Oxidation von perdeutierten Propen an einem Bismut-Molybdän-Katalysator. Hierbei wurde ein Rohrreaktor ( $d = 5,3 \text{ mm}$ ,  $l = 1,2 \text{ m}$ ) mit 10,1 g Katalysator befüllt. Die Regelung der Temperatur erfolgte über einen Aluminiumheizmantel mit Thermoelement (Typ K, *TMH GmbH*), dabei wurde die Temperatur im Innern der Katalysatorschüttung durch ein weiteres Thermoelement überwacht. Die Umsetzung von perdeutierten Propen erfolgte bei einer Temperatur von 385 °C mit einem Feedstrom bestehend aus 7,9 vol.-% C<sub>3</sub>D<sub>9</sub>, 8 vol.-% O<sub>2</sub>, 84,1 vol.-% N<sub>2</sub> ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$  (STP)). Weitere Informationen können den Arbeiten von Stefan Knoche entnommen werden <sup>[160]</sup>.







---

## Erklärung


Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den

---

Dominik Ohlig, M.Sc.

---



---

### Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den

---

Dominik Ohlig, M.Sc.

---